

Synthese neuer hochfluorierter Rh- und Ir-Komplexe zur Katalyse im perfluorierten Solvent und überkritischem Kohlenstoffdioxid

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Frank Liebau

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Thomas Braun (HU Berlin)

2. Prof. Dr. Christian Müller (FU Berlin)

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2016

„Die Wissenschaft von heute ist der Irrtum von morgen.“

Jakob Johann Baron Uexküll

Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Thomas Braun für seine wissenschaftliche Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen in mich und meine Arbeitsweise im Labor. Mich erwartete stets ein offenes Ohr sowohl auf fachlicher als auch persönlicher Ebene. Ein gemeinsames Meistern von Hürden gehörte ebenso zum Alltag wie auch das Auskosten von Erfolgen in freundschaftlicher ungezwungener Atmosphäre.

Dem Personal der analytischen Abteilungen der Humboldt-Universität zu Berlin danke ich recht herzlich für ihre professionelle Arbeit und Gesprächsbereitschaft bei Mess- und Gerätetechnischen Fragen und Problemen.

Meinen langjährigen Laborkollegen Cathérine und Battist gebührt besondere Erwähnung; danke an dieser Stelle für die Geduld, das Verständnis und euer stets offenes Ohr. Bei dieser Gelegenheit sei auch den vielen weiteren Kollegen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises um Herrn Braun gedankt. Ich habe mich immer bemüht ein freundliches und offenes Klima zu bewahren, getreu nach dem Motto: „man erntet, was man sät“ und dabei viele freudige Erfahrungen machen dürfen. Auch hier herrschte eine stete Hilfsbereitschaft, ein vertrautes und freundschaftliches Verhältnis. Ich erinnere mich an zahlreiche gemeinsame Grillrunden, Mettfrühstücke, Feierabendbierchen, Kuchenrunden, Ausflüge und natürlich auch Konferenzbesuche, Seminare sowie Aufsichten bei Klausuren und Praktika. Darüber hinaus möchte ich mich ebenso bei meinen Kollegen und Freunden des Nachbararbeitskreises um Herrn Prof. Dr. Limberg bedanken. Rein formal scheint es sich hier um zwei separate Arbeitskreise zu handeln; emotional waren mir die „Limbos“ aber ebenso gute und vertraute Kollegen wie die „Brownies“. Ungezählte kleinere und größere Kooperationen, deren Wichtigkeit an dieser Stelle entsprechend gewürdigt werden soll, halfen über vielerlei Engpässe hinweg und förderten ein ungezwungenes Gemeinsamkeitsgefühl. Meinem Kollegen Pierre danke ich für die lockere Atmosphäre im Großraumlabor und ungezählte Ausflüge zur Ostsee mit geduldiger Unterrichtung im Kitesurfen.

Ich bedanke mich herzlich bei den Kollegen Johannes und Reik sowie bei Karo für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Meiner lieben Freundin Karo danke ich an dieser Stelle besonders, da sie stets an meiner Seite stand und steht, mich motiviert, mich auffängt,

mir den nötigen Fokus gibt, mich liebt und mit mir lebt, mich durch die glücklichsten und die schwierigsten Zeiten begleitet. Sie gibt mir Kraft und erdet mich, ich liebe ihr Lob und folge ihrem Rat.

Zu guter Letzt danke ich meinen langjährigen Freunden und meiner lieben, großen und starken Familie. Es fällt mir schwer Worte zu finden, die beschreiben können was sie alle und jeder Einzelne von ihnen mir bedeutet. Die Ablenkung, Wärme und Liebe, wie ich sie täglich empfangen, gibt mir Kraft und die nötige Motivation.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit homogenkatalytisch gesteuerten Dehydrierungsreaktionen unter Verwendung von fluorierten und hochfluorierten Metallkomplexen. Reaktivitätsuntersuchungen wurden vorrangig in einem perfluorierten Lösungsmittel durchgeführt, in dem die hochfluorierten Komplexe besondere Löslichkeit aufwiesen. Ferner fand in überkritischem Kohlenstoffdioxid ebenfalls homogen katalysiert die Hydrierung eines Alkens mit hoher Umsatzzahl statt. Die Aktivierung der Katalysatorvorläufer erfolgte in allen Fällen photolytisch.

Die Modifizierung bekannter Struktur motive metallorganischer Komplexe wurde durch die Einfuhr unterschiedlich langer fluorierter Ketten der Art $R^f = CH_2CH_2C_nF_{2n+1}$ ($2n+1 = 13, 17$ bzw. $21 \rightarrow R^{f13}, R^{f17}$ bzw. R^{f21}) vorgenommen und somit die Fluorophilie beeinflusst. Es wurden Dicarbonylkomplexe der Art $[M(\eta^5-C_5H_4R^f)(CO)_2]$ ($M = Rh, Ir$) synthetisiert. Die Rhodiumverbindungen zeigten eine latente Instabilität und bildeten höhernukleare Zersetzungsprodukte. Unterschiedliche Substrate wie Methyljodid und primäre Silane konnten erfolgreich mit den mononuklearen Spezies umgesetzt und die Komplexe $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(COMe)(I)(CO)]$ und $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(H)(SiEt_3)(CO)]$ isoliert sowie auf Reaktivität untersucht werden. Durch die Reaktion der Dicarbonylkomplexe mit ausgewählten Phosphanen waren Phosphan-basierte Spezies der Art $[M(\eta^5-C_5H_4R^f)(CO)(PR_3)]$ ($M = Rh, Ir; R = Et, Ph, R^{f13}$) zugänglich. Die Verbindungen mit Triethylphosphanliganden zeigten gute Löslichkeit in Perfluormethylcyclohexan und Reaktivität in der C–H-Bindungsaktivierung unterschiedlicher Cycloalkane. Die höchste Reaktivität in einer Dehydrierung von Cyclooctan konnte unter Verwendung von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PR^{f13})_3]$ beobachtet werden. Gelöst in überkritischem CO_2 zeigte dieser Komplex ebenfalls katalytische Reaktivität bei der Hydrierung von 3,3-Dimethyl-1-buten.

fluorierte Metallkomplexe - Dehydrierung - Hydrierung - überkritisches Kohlenstoffdioxid

Abstract

This work involves studies with homogeneous catalytically dehydrogenation reactions in use of fluorinated and highly fluorinated metalorganic compounds. Reactivity test were primarily carried out in perfluorinated solvents in use of highly fluorinated complexes with particularly high solubility. Furthermore, the hydrogenation of an alkene was possible under homogeneous conditions in supercritical carbon dioxide with high turnover numbers. Activation of all catalytic precursors was made photolytic.

Influence on fluorophilic characteristics of known metalorganic compound motifs was made by substitution of fluorinated sidechains such as $R^f = CH_2CH_2C_nF_{2n+1}$ ($2n+1 = 13, 17$ or $21 \rightarrow R^{f13}, R^{f17}$ or R^{f21}). Thus complexes with two carbonyl ligands were available in use of rhodium and iridium $[M(\eta^5-C_5H_4R^f)(CO)_2]$ ($M = Rh, Ir$). Compounds with rhodium center were potential instable and higher nuclear species are formed due to decomposition. Substrates like methyl iodide and primary silanes have been successfully activated at the mononuclear species and the complexes $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})-(COMe)(I)(CO)]$ und $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(H)(SiEt_3)(CO)]$ have been isolated and examined for reactive properties. In the reaction of biscarbonylic compounds and samples of free phosphines complexes such as $[M(\eta^5-C_5H_4R^f)(CO)(PR_3)]$ ($M = Rh, Ir$; $R = Et, Ph, R^{f13}$) with different phosphine ligands were available. All compounds bearing the triethylphosphine ligand are showing good solubility in perfluor(methylcyclohexane) and also showing reactivity towards C–H bonds at different cycloalkanes. Highest reactivity in dehydrogenation reactions were carried out with $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PR^{f13})_3]$ towards cyclooctane. Further, dissolved in supercritical carbon dioxide it shows catalytic reactivity in the hydrogenation of 3,3-dimethyl-1-butene.

fluorinated metalorganic compounds - dehydrogenation - hydrogenation - supercritical carbon dioxide

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hochfluorierte Moleküle und überkritische Lösungsmittel	7
1.2	Design fluorierter Metallkomplexe	13
1.3	Zielsetzung	17
2	Synthese und Reaktivität von fluorierten Cp-Komplexen des Rhodiums und Iridiums	19
2.1	Kenntnisstand	19
2.2	Ergebnisse & Diskussion	22
2.2.1	Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von [M(η^5 -C ₅ H ₄ R ^f)(CO) ₂]-Komplexen (M = Rh, Ir)	22
2.2.1.1	Eigenschaften von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13})(CO) ₂] (7)	29
2.2.1.2	Eigenschaften von [M(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f17})(CO) ₂] (8 : M = Rh, 10 : M = Ir)	45
2.2.1.3	Eigenschaften von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f21})(CO) ₂] (9)	53
2.2.1.4	Reaktivitätsuntersuchungen an dinuklearen Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^f)-Carbonyl-Komplexen	55
2.2.1.5	Versuche der C–H-Aktivierung an mononuklearen [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^f)(CO) ₂]-Komplexen	57
2.2.2	Darstellung und Charakterisierung von [Rh ^{III} (Cl)(μ -Cl)(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13})] ₂ (27)	63
2.2.3	Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Phosphankomplexen der Art [M(η^5 -C ₅ H ₄ R ^f)(CO)(PR ₃)] (M = Rh, Ir)	65
2.2.3.1	Synthese und Eigenschaften von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13})(CO)(PPh ₃)] (28)	67
2.2.3.2	Synthese und Eigenschaften von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13/17/21})(CO)(PEt ₃)] (29 , 30 und 31)	68

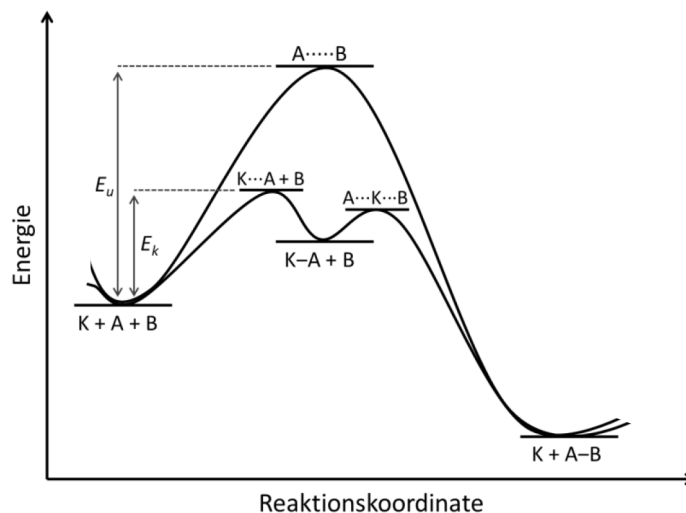
2.2.3.3	Synthese und Eigenschaften von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f17/21})(CO)(PR ^{f13} ₃)] (37 und 38)	89
2.2.3.4	Synthese und Eigenschaften von [Ir(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f17})(CO)(PR ^{f13} ₃)] (39)	93
2.2.4	Katalytische Dehydrierung mit [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13/17/21})(CO)(PEt ₃)] (29 - 31) und [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f17/21})(CO)(PR ^{f13} ₃)] (37 und 38)	95
2.2.4.1	Dehydrierung von ausgewählten Cycloalkanen	101
2.2.4.2	Dehydrierung von <i>iso</i> -Propanol(-derivat)	114
2.2.5	Umsetzung in überkritischem CO ₂	116
2.2.5.1	Untersuchung zur Reaktivität von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f21})(CO)(PR ^{f13} ₃)] (38) gegenüber C–H-Bindungen in überkritischer Phase	117
2.2.5.2	Katalytische Hydrierung in überkritischem CO ₂	118
3	Zusammenfassung und Ausblick	121
4	Experimenteller Teil	127
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	127
4.2	Chemikalien	128
4.3	Instrumentelle Analytik	129
4.4	Bestrahlungsexperimente	132
4.5	Synthese von Komplexen und analytische Daten	133
4.5.1	Synthese von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13})(CO) ₂] (7) und [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13})(¹³ CO) ₂] (7')	133
4.5.2	Synthese von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f17})(CO) ₂] (8)	134
4.5.3	Synthese von [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f21})(CO) ₂] (9) und [Rh(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f21})(¹³ CO) ₂] (9')	135
4.5.4	Synthese von [Ir(η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f17})(CO) ₂] (10)	136
4.5.5	Bildung des dinuklearen Komplexes [Rh ₂ (η^5 -C ₅ H ₄ R ^{f13}) ₂ (μ -CO)(CO) ₂] (13)	137

4.5.6	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (15)	137
4.5.7	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (18)	138
4.5.8	Bildung des dinuklearen Komplexes $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (21)	139
4.5.9	Bildung des trinuklearen Komplexes $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})_2(\mu\text{-CO})_2\text{-Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})]$ (22)	140
4.5.10	Bildung des dinuklearen Komplexes $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}21})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (24)	140
4.5.11	Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})]_2$ (27)	141
4.5.12	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (28)	142
4.5.13	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (29) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})\text{-(}^{13}\text{CO)}(\text{PEt}_3)]$ (29')	142
4.5.14	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (30)	143
4.5.15	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}21})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (31) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}21})\text{-(}^{13}\text{CO)}(\text{PEt}_3)]$ (31')	144
4.5.16	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (35)	146
4.5.17	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(^{13}\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (35-¹³CO)	147
4.5.18	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{CO}^{13}\text{CH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (35-¹³CH₃)	148
4.5.19	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{fl}3}_3)]$ (37)	149
4.5.20	Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{fl}3}_3)]$ (38)	149
4.5.21	Synthese von $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{fl}3}_3)]$ (39)	150
4.5.22	C–H-Aktivierung und -Funktionalisierung	151
4.5.22.1	Dehydrierung im Substrat	151
4.5.22.2	Dehydrierung im flüssigen Einphasensystem PFMC/Substrat 100 : 1	151
4.5.22.3	Dehydrierung im flüssigen Zweiphasensystem PFMC/Substrat 3 : 2	151
4.5.22.4	Dehydrierung im flüssigen Einphasensystem PFMC/Cyclopentan 3 : 2	151
4.5.22.5	Versuche der C–H-Aktivierung in überkritischem CO ₂	152
4.5.23	Hydrierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in überkritischem CO ₂	153

5 Literaturverzeichnis.....	155
6 Anhang	167
6.1 Berechnungsgrundlage zur Abschätzung der Wellenzahl von Isotopologen im Infrarotspektrum.....	167
6.2 Abkürzungsverzeichnis, Symbole, Formelzeichen	169
6.3 Kristallstrukturdaten.....	173
6.4 Verbindungsverzeichnis	175
6.5 Publikationen.....	177
6.6 Selbständigkeitserklärung	179

1 Einleitung

Für die großtechnische chemische Industrie ist es wünschenswert unter möglichst milden Reaktionsbedingungen von 25 °C und 1 atm zu arbeiten, da die aufzuwendende Energie und damit verbundenen Kosten die Wirtschaftlichkeit eines Syntheseverfahrens maßgeblich bestimmen. Der Einsatz von Katalysatoren ist dabei unabdingbar, da sie die energetische Aktivierungsbarriere einer chemischen Reaktion zwischen zwei Reaktionspartnern A und B herabsetzen können und somit zur Einsparung von Ressourcen beitragen (Abbildung 1-1).^[1]



A, B = Reaktionspartner; K = Katalysator; E_u = Energie unkatalysiert; E_k = Energie katalysiert

Abbildung 1-1 Vereinfachtes Energiediagramm einer katalysierten und einer unkatalysierten Reaktion.

Aufgabe der aktuellen Forschung ist vor diesem Hintergrund die Optimierung bekannter Katalysatoren und katalytischer Prozesse, in denen sie eingesetzt werden. Es wird allgemein zwischen heterogen und homogen arbeitenden Katalysatoren unterschieden. Heterogenkatalytische Verfahren finden breite Anwendung, da die Abtrennung flüssiger oder gasförmiger Produkte mit einem geringen technischen Aufwand erfolgen kann. Nachteilig ist, dass oftmals hohe Temperaturen und hohe Drücke erforderlich sind. Auf diesem Weg werden physikalische Adsorptions- und Desorptionsvorgänge (Diffusion) an einer festen Katalysatoroberfläche begünstigt.

Beim großtechnischen Crackverfahren^a von langkettigen organischen Wachsen und Ölen werden beispielsweise Temperaturen von ca. 600 °C benötigt, wobei mesoporöse Aluminiumsilikate eingesetzt werden.^[2] Energieaufwendig ist auch die Spaltung starker C–H-Bindungen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Methanmolekül, bei dem die C–H-Dissoziationsenergie der ersten homolytischen C–H-Bindungsspaltung 421 kJ/mol beträgt.^[3] Die heterogenkatalytische industrielle Umsetzung von Methan zu Methanol (Weltjahresbedarf 2013: ca. 65 Gt) erfolgt gegenwärtig per Mittel- und Niederdruckverfahren unter Verwendung von Cäsium-dotierten Cu-Zn-Aluminiumoxid-Katalysatoren bei Temperaturen um 200 - 300 °C und einem Druck von bis zu 250 bar.^[4] Das erhaltene Methanol CH₃OH ist wiederum eine wichtige Grundchemikalie für die Synthese von beispielsweise Formaldehyd und Essigsäure.^[5]

Chemische Vorgänge auf molekularer Ebene zu beobachten ist unter heterogenen Bedingungen und *in situ* wiederum schwierig. Analytisch meist besser zugänglich sind solvatisierte Reaktionssysteme, wobei unter homogenen Bedingungen lösliche metallorganische Komplexe zum Einsatz kommen. Es werden organische und heteroorganische Liganden verwendet mit deren Hilfe die Koordination eines Metalls als reaktives Zentrum erfolgen kann (**Abbildung 1-2**).

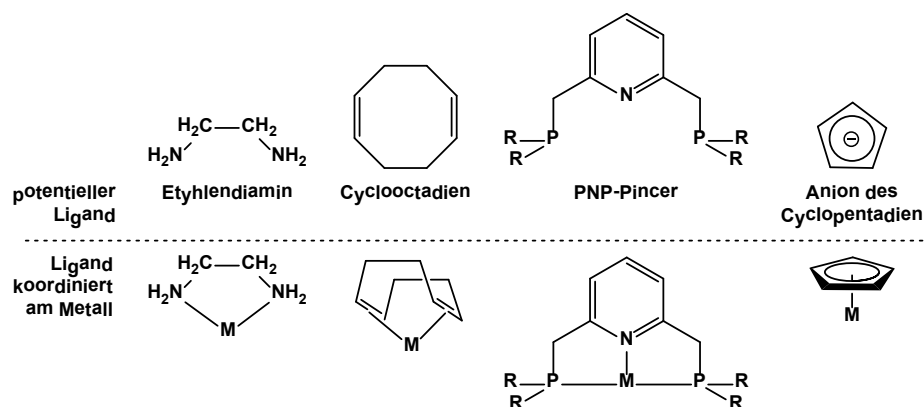


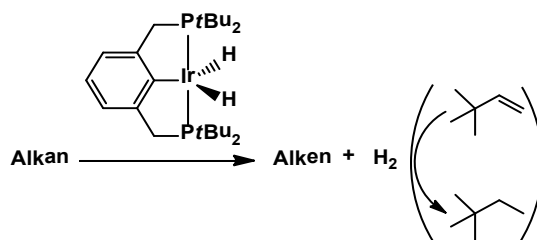
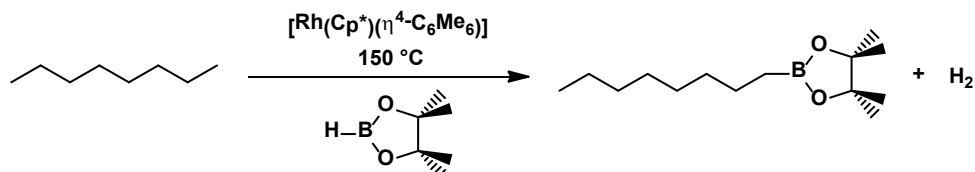
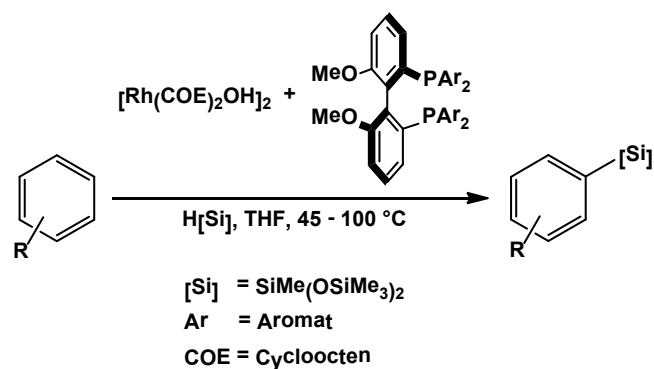
Abbildung 1-2 Gängige potentielle organische und heteroorganische Liganden und deren Koordination eines Metalls M. PNP-Pincer - Kurzschreibweise für Pinzettenligand mit Koordinationsmöglichkeit über zwei Phosphor- und ein Stickstoffatom.

Die Eigenschaften können über die Wahl des Liganden, der Substituenten am Liganden und dem eingesetzten Metall vielseitig variiert werden.^[6] Über die Substitution der Protonen und Reste „R“ sind elektronische und sterische Eigenschaften des Moleküls

^a Cracken: engl. *spalten*; Zerlegung langkettiger Kohlenwasserstoffe in kürzere Ketten und teils ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

gezielt beeinflussbar. Die freien Koordinationsstellen am eingebundenen Metall können von weiteren Liganden besetzt werden oder zur oxidativen Addition eines angebotenen Substrates befähigt sein. Jede chemische Veränderung am Metallzentrum hat in der Regel elektronische Auswirkungen auf den gebundenen Liganden und kann analytisch verfolgt werden.^[6] So war in der Vergangenheit die Aufklärung chemischer Reaktionsschritte möglich und optimierbar.^[7] Die Erforschung von mechanistischen Abläufen einer C–H-Bindungsspaltung begann im frühen 20. Jahrhundert. Die homogene Aktivierung von Benzol, Toluol und Phenol wurde erstmals 1905 von DIMROTH und Mitarbeitern an Quecksilberacetat beobachtet.^[8] CHATT und DAVIDSON beschrieben 1965 die erste Ruthenium-Hydrido-Spezies *cis*-[Ru(C₆H₅)H(Me₂PCH₂CH₂PMe₂)₂], die ebenfalls durch die C–H-Bindungsaktivierung von Benzol generiert wurde.^[9] Der Gruppe um WATSON gelang 1983 an [Lu(Cp^{*})₂R]-Komplexen (R = Me, H) die Umsetzung mit weiteren Substraten wie Pyridin, CH₂PPh₃ und SiMe₄.^[10] Schließlich konnten GRAHAM und Mitarbeiter im selben Jahr durch Aktivierung einer C–H-Bindung des Methanmoleküls die Bildung des Iridiumkomplexes [Ir(η^5 -C₅R₅)(H)(CH₃)(CO)] (R = H, Me) nachweisen.^[11]

Der C–H-Aktivierung folgend kann eine „Funktionalisierung“ stattfinden, wobei es zur Substitution des Wasserstoffatoms kommt und eine neue Bindung zum Kohlenstoffatom geknüpft wird.^[12] Die katalytische Funktionalisierung bildet heute ein weites Gebiet der chemischen Industrie und ist somit Gegenstand aktueller Forschung zahlreicher Arbeitsgruppen.^[13] Eine Auswahl bekannter C–H-Funktionalisierungsreaktionen, die homogenkatalysiert unter Verwendung von metallorganischen Komplexen ablaufen, ist in **Abbildung 1-3** gezeigt. Unter Verwendung eines PCP-Iridiumpincerkomplexes kann beispielsweise die Dehydrierung von Alkanen katalytisch beschleunigt ablaufen.^[13g, 13j, 14] Findet eine gleichzeitige Hydrierung von Neohexen statt, wobei der gebildete Wasserstoff *in situ* umgesetzt wird, kann von einer Transferhydrierung gesprochen werden.^[13e, 13h, 15] Im gezeigten Beispiel der Borylierung von *n*-Oktan mit gleichzeitiger Bildung von einem Äquivalent Wasserstoff findet ein Rhodiumkomplex, koordiniert von η^5 -Cp^{*} (Cp^{*} = C₅Me₅) und einem η^4 -gebundenen Hexamethylbenzolliganden, Anwendung.^[16] Ferner eignet sich der gezeigte COE-Komplex (COE - Cycloocten) des Rhodiums zur katalytischen Silylierung unter Verwendung eines weiteren zugesetzten potentiellen Liganden.^[17]

Dehydrierung (bzw. Transferhydrierung)**Borylierung****Silylierung****Abbildung 1-3** Auswahl homogenkatalysierter C–H-Funktionalisierungsreaktionen.

Metallorganische Komplexe mit einem Cyclopentadienylliganden werden als „Halbsandwich“-Komplexe bezeichnet und sollen, bezüglich ihrer mechanistischen Reaktionsweise, genauer betrachtet werden. Der Cyclopentadienylligand besitzt die Eigenschaft elektronisch und sterisch sehr variabel zu sein. Unter Vermeidung der Bildung von 20-VE-Intermediaten (VE - Valenzelektronen) sind bei einer Ligandsubstitutionsreaktion am Rhodium-Zentrum eines $[\text{RhCp}(\text{CO})_2]$ -Komplexes somit generell zwei Reaktionsrouten denkbar (**Abbildung 1-4**).^[18]

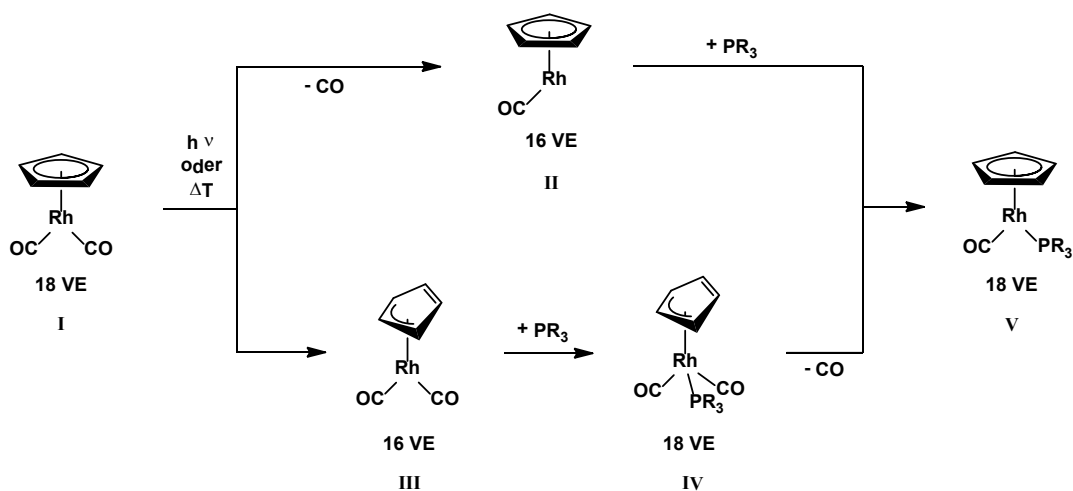


Abbildung 1-4 Schematischer Ablauf eines Ligandenaustausches am Rh-Halbsandwichkomplex **I**; dissoziativer (obere Route) oder assoziativer (untere Route) Mechanismus.

Zur Umsetzung von Verbindung **I** zu **V** wird im dissoziativen Mechanismus ein 16 VE-Intermediat **II** generiert, welches in der Regel äußerst kurzlebig und hochreaktiv ist und die Bildung polynuklearer Metallcluster zur Folge haben kann.^[19] Über einen photochemisch oder thermisch induzierten Haptizitätswechsel $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ (η^x - griech. *hapto*, Beschreibung der Bindigkeit; x = Anzahl der Bindungen zum Zentralmetall) des Cyclopentadiens, ist neben dem dissoziativen Mechanismus (**Abbildung 1-4** oben) eine assoziative Route zugänglich (unten).^[18a, 20] Dieser sogenannte „Ring-Slip“ führt bei Anwesenheit eines freien Phosphans beispielsweise zur Bildung der Intermediate **III** und **IV** und die Bildung von höhernuklearen Metallclustern wird vermieden. Diese Flexibilität des Cp-Liganden kann ebenso in C–H-Aktivierungsreaktionen vorteilhaft sein um mehrere Bindungspartner am Metallzentrum koordinieren zu können und eine 18 VE-Konfiguration dennoch nicht zu überschreiten.

Insbesondere zur Aktivierung von starken C–H-Bindungen bedarf es oftmals der Wahl eines geeigneten inerten „CH-Bindungsfreien“ Mediums. Angesichts dessen bieten perfluorierte oder überkritische Lösungsmittel einzigartige Möglichkeiten (genauere Betrachtung **Kap. 1.1**).

1.1 Hochfluorierte Moleküle und überkritische Lösungsmittel

Zurückgehend auf HORVÁTH und RÁBAI handelt es sich bei fluorierten Substanzen um hochfluorierte organische Materialien, Moleküle oder molekulare Fragmente.^[21] Die C–F-Bindung ist sehr stabil und daher oftmals inert gegenüber einem chemischen Angriff. Sie zeichnen sich daher durch eine Reihe von Eigenschaften aus, die sich im Laufe der Zeit nicht nur im Bereich der Forschung, sondern auch in der Medizin, der modernen Industrie und im Privathaushalt zunutze gemacht wurden. Teflon® (PTFE - Polytetrafluoroethylen), einer der bekanntesten Vertreter fester, hochfluorierter Materialien, findet aufgrund seiner hohen chemischen Inertheit, Unpolarität und thermischen Stabilität breite Anwendung als Antihafbeschichtung. Ein weiteres Beispiel sind Polyfluoroalkoxy-polymere (PFA). Sie zeichnen sich durch eine äußerst hohe Chemikalien- und Feuerbeständigkeit aus. Zudem besitzen sie eine sehr geringe Adhäsion^b. Demzufolge werden PFAs häufig als korrosionsfeste Schutzschicht in großtechnischen Anlagen eingesetzt.

Aufgrund des größeren Platzbedarfs der Fluoratome sind perfluorierte Kohlenstoffketten, verglichen mit Kohlenwasserstoffketten, leicht helikal verdreht - im Durchschnitt ca. 17° zur β -ständigen C–F-Bindung (**Abbildung 1-5**).^[22]

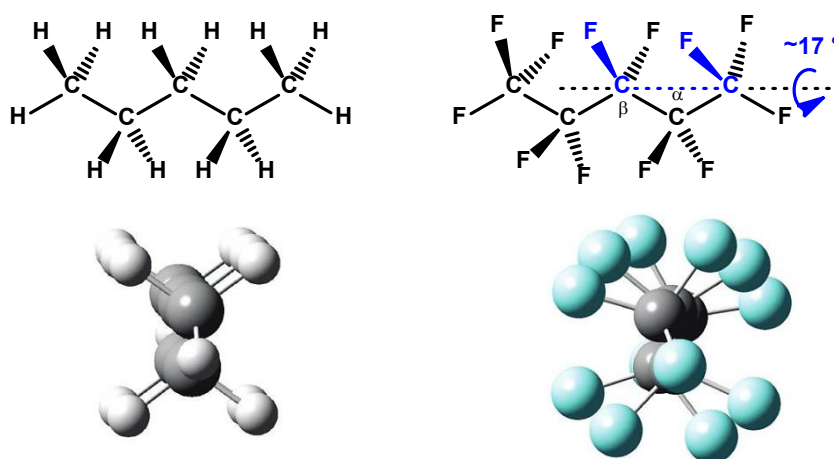


Abbildung 1-5 Vergleich der Strukturen von Pentan und Perfluoropentan. Helikale Verdrehung im perfluorierten Molekül tritt aufgrund des größeren Platzbedarfs der Fluoratome auf.

^b Adhäsion: Die physikalische Anhaftkraft einer Grenzflächenschicht, die sich zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten befindet.

Resultierend verfügen sie über größere Zwischenräume (engl.: *cavities*), in welchen kleine Moleküle wie Gase Platz finden.^[23] Ferner existieren zwischen den einzelnen perfluorierten Molekülen nur sehr geringe intermolekulare Wechselwirkungen. Perfluorierte Flüssigkeiten besitzen daher, neben den inerten Eigenschaften hochfluorierter Moleküle, eine hohe Gaslöslichkeit.^[23a] Aus diesem Grund fand Fluosol® Anfang der 1990er Jahre Verwendung als Blutersatzstoff in klinischen Tests, um bei hohem Blutverlust den arteriellen Sauerstofftransport aufrecht zu erhalten.^[24]

Perfluorierte Solventien (PFS) sind unpolar und bilden sowohl gegenüber den klassischen, polaren, aber auch unpolaren Kohlenwasserstoffen als auch gegenüber Wasser eine eigene „fluorige“ Phase.^[23b] Weniger spielt hier die Affinität gleicher Moleküle zueinander eine Rolle, wie es für die physikalischen Phänomene der Hydrophilie oder Lipophilie definiert ist. Vielmehr führt die negative Affinität gegenüber unfluorierten Flüssigkeiten zu einer Phasenseparation. PFS/Kohlenwasserstoff-Zweiphasensysteme besitzen eine kritische Temperatur oberhalb derer sich ein Einphasensystem bildet. Ausgenutzt wird diese Eigenschaft beispielsweise in der „fluorigen Phasentransferkatalyse“ (**Abbildung 1-6**).^[21b, 23b, 25]

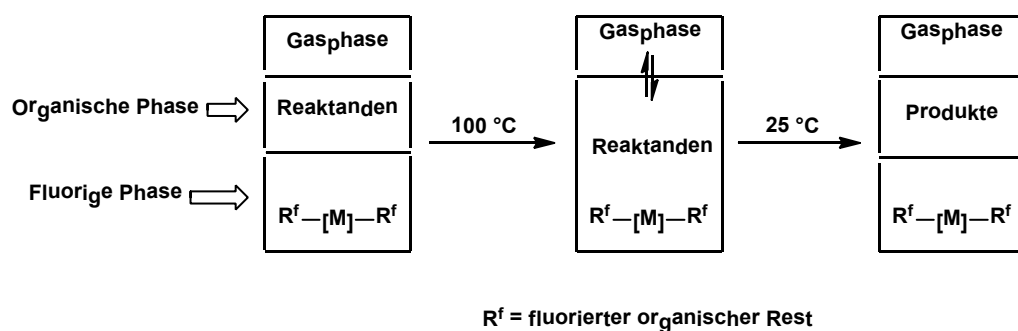


Abbildung 1-6 Fluorige Phasentransferkatalyse. Temperaturabhängige Löslichkeit der fluorigen Phase mit klassischen Lösungsmitteln wird bei Mischung und Trennung von Produkt- und Katalysatorphase ausgenutzt.

Durch Temperaturerhöhung tritt der fluorierte Metallkomplex mit den angebotenen organischen Substraten in Kontakt und kann reagieren. Anschließendes Abkühlen des Reaktionsgemisches führt zur Beendigung der Reaktion, da es zur Separation der Phasen und damit verbunden zur Trennung von Katalysator und Produkten kommt. Die effiziente Rückgewinnung des Katalysators und einfache Isolierung der Produkte ist essentiell für die Einträglichkeit von Syntheseverfahren in industriellen Prozessen. Eine Wieder-

verwendung des Metallkomplexes und des gegenwärtig sehr teuren perfluorierten Lösungsmittels für einen weiteren katalytischen Prozess, ist auf diese Weise möglich.

Ähnlichem Prinzip folgend konnte der fluorierte GRUBBS-HOVEYDA-RCM-Katalysator (**Abbildung 1-7**, RCM - Ringschlussmetathese) in einer „Festphasentransferkatalyse“ eingesetzt werden.^[26]

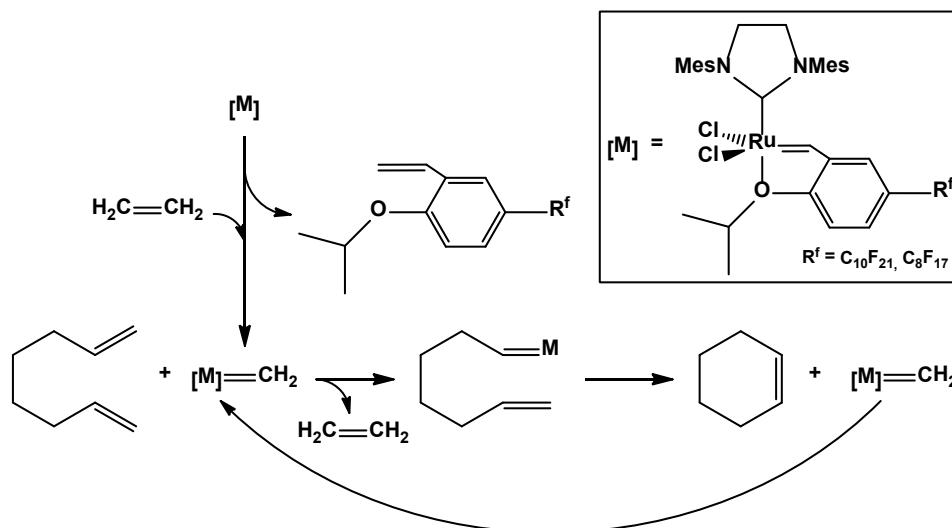


Abbildung 1-7 Fluorierter GRUBBS-HOVEYDA-Katalysator in der Ringschlussmetathese.

Über den fluorierten Rest R^f ($R^f = C_{10}F_{21}$, C_8F_{17}) ist es möglich, dass der Katalysator zwischen einer festen Teflon-Oberfläche und einer flüssigen DMF-Phase (DMF - Dimethylformaldehyd) beweglich ist. Die Abtrennung des Katalysators ist so ohne weitere Reinigungsschritte möglich.

Das Phänomen der Phasentrennung eines PFS/Alkan-Gemisches ist mit der Übersättigung einer Lösung zu vergleichen. Vor Erreichen des Sättigungspunktes ist perfluoriertes Lösungsmittel im organischen Lösungsmittel - und umgekehrt - in geringen Mengen auch bei Raumtemperatur löslich. Bei einem Volumenverhältnis der Solventien PFMC (Perfluormethylcyclohexan) und Cyclooctan von $\Psi = 100 : 1$ wird eine homogene Mischung erhalten. Demgegenüber ergibt ein Volumenverhältnis von $\Psi = 1 : 1$ ein Zweiphasengemisch. Neben der Abhängigkeit vom eingesetzten Volumen ändern sich die Löslichkeitseigenschaften von Alkanen zusätzlich in Abhängigkeit von der Kettenlänge bzw. Ringgröße (Kurzschreibweise: C_n mit $n = 1, 2, 3, \dots$). Alkane mit einer Größe von $C_{n \leq 5}$ sind unbegrenzt bei Raumtemperatur in PFMC löslich. Mit $n > 5$ ist bei einem Volumenverhältnis von $1 : 1$ (PFMC/Alkan) immer mit einer Phasentrennung zu rechnen.

Für eine NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung sind homogene Lösungsmittelgemische vorteilhaft, um alle gebildeten Produkte beobachten zu können. Im Gegensatz dazu bietet eine separate Handhabung von Katalysator und Substrat ebenfalls Vorteile, da denkbare Nebenreaktionen mit Produktmolekülen verhindert werden können. Bei Verwendung eines hochfluorierten metallorganischen Katalysatorvorläufers ($w_F \geq 60\%$; w_F = Gewichtsanteil an Fluor), dessen Affinität zur fluorigen Phase so hoch ist, dass er sich ausschließlich in der PFMC-Phase löst, sind Reaktivitätsuntersuchungen in der fluorigen Phase möglich.^[23b, 27] Gebildete Kohlenwasserstoffprodukte, beispielsweise bei Dehydrierungsreaktionen generierte Alkene, werden bei dieser Reaktionsführung automatisch aus der perfluorierten Phase extrahiert, da sich die Alkene bevorzugt in der unfluorierten Phase lösen. Die Konzentration des umzusetzenden Alkans bleibt in PFMC hingegen konstant, da es im Überschuss vorhanden ist (**Abbildung 1-8**).

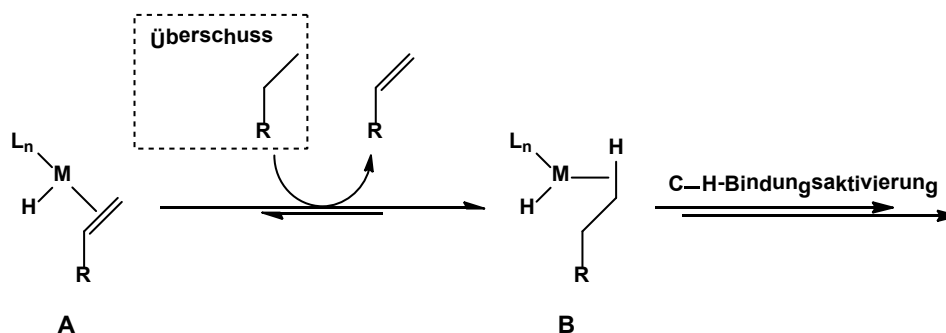


Abbildung 1-8 Gleichgewichtsverschiebung zwischen den Intermediaten **A** und **B** bei Alkanüberschuss.

Es ist denkbar, dass auf diese Weise die Bildung von Nebenprodukten eingeschränkt wird, da die Ausbildung von $M-\pi$ -Bindungen zwischen dem Alken und der metallorganischen Spezies unterdrückt wird.^[28] Ein Gleichgewicht zwischen den intermediär gebildeten Komplexen **A** und **B** wird vermutlich stark zur Spezies **B** verschoben sein, aufgrund des Alkanüberschusses im perfluorierten Lösungsmittel. Angesichts der Tatsache, dass hochfluorierte Moleküle auch in überkritischem Kohlenstoffdioxid ($sc\text{-CO}_2$: mind. 31 °C und 73 bar) löslich sind, bietet sich eine weitere Möglichkeit der Reaktionsführung mit hochfluorierten Metallkomplexen.^[29] In diesem Zusammenhang seien die Erkenntnisse von LEITNER und Mitarbeitern genannt, die Löslichkeitsunterschiede zwischen unterschiedlichen Rhodiumkomplexen mit und ohne den Einsatz fluormodifizierter Phosphanliganden beschrieben.^[30] Der überkritische Zustand besitzt die Eigenschaft eine Kombination aus Flüssigkeit und Gas zu sein und

zeichnet sich neben der Mischbarkeit mit Flüssigkeiten durch eine unbeschränkte Gasmischbarkeit und gute Stofftransporteigenschaften aus.^[31] Das Löslichkeitsvermögen überkritischen Kohlenstoffdioxids lässt sich mittels Druck- und Temperaturänderung mit kontinuierlichen Übergängen variieren, was vorteilhaft für Trennverfahren von Reaktionsmischungen sein kann.^[32] Technische Vorteile wie dessen Nichtentflammbarkeit und Ungiftigkeit machen die Verwendung von CO₂, insbesondere für nachhaltige chemische Prozesse, sehr attraktiv.^[31a, 33] Neben dem Interesse für die Eigenschaften des *sc*-CO₂ als Lösungsmittel kann CO₂ auch gleichzeitig als Reaktand fungieren und zur chemischen Umsetzung von Substraten dienen.^[29a, 34] JESSOP und Mitarbeiter stellten in diesem Zusammenhang die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure an unterschiedlichen Ruthenium-Katalysatoren vor.^[35]

1.2 Design fluorierter Metallkomplexe

Um sich die Eigenschaften beschriebener nichtklassischer Lösungsmittel homogenkatalytisch zunutze zu machen, ist es notwendig die Fluorophilie metallorganischer Komplexe zu erhöhen. Die Modifizierung metallorganischer Komplexe über den Liganden mittels fluorierter Kohlenstoffketten („Ponytails“) der Form $(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ birgt großes Potential.^[21b, 36]

Grundlegende Untersuchungen zu fluorierten Halbsandwichkomplexen erfolgten bereits durch die Gruppen um GLADYSZ, HUGHES und ČERMÁK (**Abbildung 1-9**).^[13l, 27a, 27b, 36b, 36c, 37]

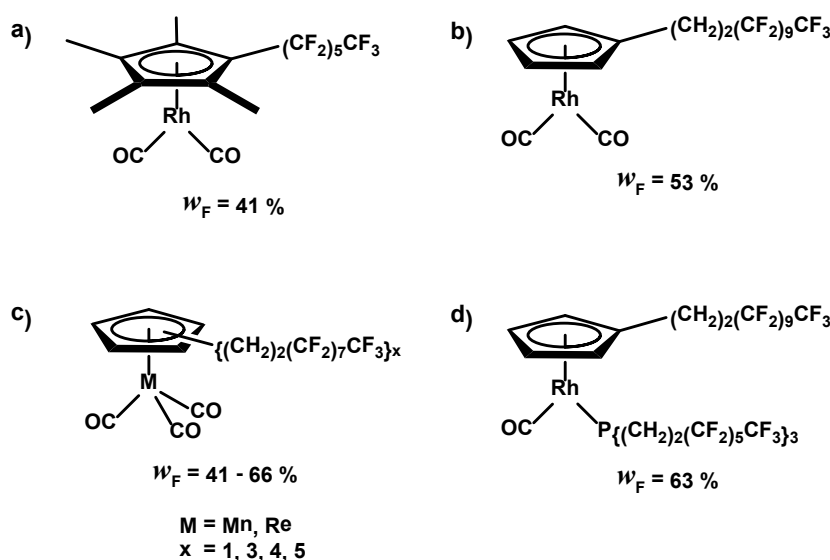


Abbildung 1-9 Beispiele fluorierter Halbsandwichkomplexe; beschrieben von GLADYSZ, HUGHES und ČERMÁK.

Aufgrund des unterschiedlichen Fluorierungsgrades besitzen die abgebildeten Komplexe verschieden hohe Affinitäten zur fluorierten Phase. Die äußerst hoch fluorierten Komplexe mit $w_F > 60 \%$ (c und d) sind zudem nahezu unlöslich in herkömmlichen Lösungsmitteln wie Benzol, Alkanen oder THF. Die Abschirmung des stark elektronenziehenden Charakters der fluorierten Gruppen gelingt durch eine $(\text{CH}_2)_y$ -Spacereinheit ($y = 1$ bis 2) zwischen dem Ponytail und dem Substitutionsmotiv am Metallkomplex. Dieser Spacer ermöglicht es, dass die elektronischen und reaktiven Eigenschaften der jeweiligen Verbindung erhalten bleiben. Literaturdaten belegen, dass bei Einsatz einer einzigen fluorierten Seitenkette eine C_2 -Spacereinheit ausreichend ist,

um den elektronenziehenden Charakter der CF_2 -Gruppen abzuschirmen.^[27b, 36c, 38] Bei steigender Anzahl fluorierter Seitenketten ist trotz Spacereinheit mit einer sinkenden Elektronendichte am Zentralmetall zu rechnen, wie GLADYSZ und Mitarbeiter an Metallkomplexen der Art $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-m}\text{R}^f_m)(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re, Rh}$; $\text{R}^f = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$; $m = 1, 3 - 5$; $n = 2, 3$) zeigen konnten.^[36c]

Arbeiten von RÁBAY aus der Gruppe um BRAUN belegen, dass der fluorierte Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f13})(\text{CO})_2]$ (**1**) ($\text{R}^{f13} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$) in der Lage ist durch oxidative Addition von CH_4 im perfluorierten Solvent den Komplex $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f13})(\text{H})(\text{CH}_3)(\text{CO})]$ (**2**) bei Bestrahlung zu bilden (Abbildung 1-10).^[13j]

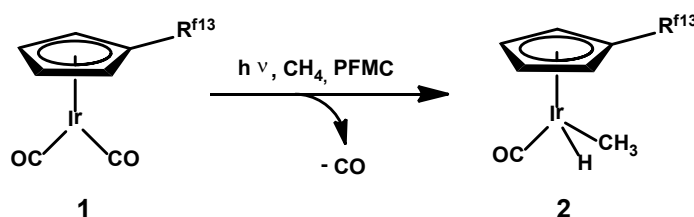


Abbildung 1-10 Bildung des Iridium(III)-Komplexes $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f13})(\text{H})(\text{CH}_3)(\text{CO})]$ (**2**) durch oxidative Addition von CH_4 an $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f13})(\text{CO})_2]$ (**1**).

Für das unfluorierte Analogon $[\text{IrCp}(\text{CO})_2]$ wird dagegen keine Reaktivität beobachtet, was die Vermutung nahe legt, dass der fluorierte Rest zusätzlich einen stabilisierenden Einfluss auf ein photolytisch aktiviertes Metallzentrum haben könnte.^[11a] ERKER und Mitarbeiter zeigten anhand eines Zirkonocenkomplexes, dass fluorierte Liganden in der Lage sein können hemilabile, nicht kovalente $\text{C-F}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen einzugehen (Abbildung 1-11).^[39]

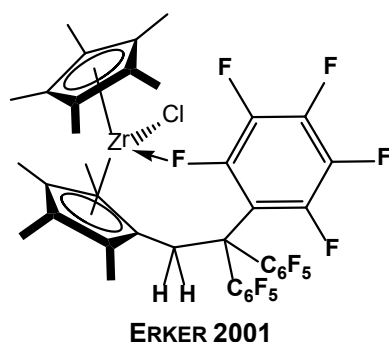


Abbildung 1-11 Intramolekulare $\text{C-F}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkung.

Durch solche Wechselwirkungen könnte die Lebensdauer sehr kurzlebiger und hochreaktiver Zwischenstufen organometallischer Verbindungen mit Elektronenvakanz

am Zentralmetall erhöht werden. Es ist denkbar, dass ein polymerisationsaktives Metallzentrum keine agostischen Wechselwirkungen zu β -ständigen H-Atomen einer wachsenden Polymerkette eingehen kann und damit die Anzahl von Abbruchreaktionen minimiert wird. Ferner beobachteten FUJITA und CHANG eine C–F \cdots H–C-Wechselwirkung zwischen einem fluorierten Liganden und dem Wasserstoffatom einer Methylengruppe (**Abbildung 1-12**).^[39a, 40] Sie schlussfolgerten ebenfalls, dass Kettenübertragungsreaktionen einer Olefinpolymerisation verzögert ablaufen können, da eine Stabilisierung des aktiven Zentrums bewirkt wird.

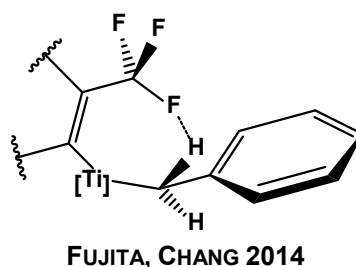


Abbildung 1-12 Intramolekulare C–F \cdots H–C-Wechselwirkung.

Auch in dem von BRAUN und Mitarbeitern entwickelten Zirkonocenkomplex $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2]$ scheint eine intramolekulare Stabilisierung die ungewöhnlich hohe katalytische Aktivität bei Polymerisationsreaktionen zu erklären.^[41] Im Rahmen weiterer Reaktivitätsuntersuchungen am fluorierten Komplex $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})_2\text{Cl}_2]$ konnte festgestellt werden, dass, im Gegensatz zu Reaktivitätsuntersuchungen in Toluol, in einem PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch eine 10-fach erhöhte gewichtsmittlere Molmasse M_w für das gebildete Polyethylen erhalten wurde.^[42] Dies lieferte Hinweise auf eine intermolekulare Stabilisierung des katalytisch aktiven Metallzentrums durch fluoriertes Lösungsmittel. Der Einfluss von Konkurrenzreaktionen scheint durch die Verwendung fluorierter Lösungsmittel geringer zu sein.

1.3 Zielsetzung

Die vorliegende Dissertation hat die Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität und Stabilität von fluorierten Rhodium- und Iridiumkomplexen zum Inhalt. Vor dem Hintergrund einer Reaktionsführung in der perfluorierten Phase eines Perfluormethylcyclohexan/Substrat-Zweiphasensystems soll die Fluorophilie der Präkatalysatoren über die Länge und Anzahl fluorierter Seitenketten beeinflusst werden. Demzufolge werden Cyclopentadienylkomplexe der Art $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})\text{L}]$ ($M = \text{Rh, Ir}$; $\text{R}^f = \text{R}^{\text{f13}}, \text{R}^{\text{f17}}, \text{R}^{\text{f21}}$; $\text{L} = \text{CO, PR}_3, \text{PR}^{\text{f13}}_3$) dargestellt. Neben dem eigentlichen Fokus auf die C–H-Bindungsaktivierung von Cycloalkanen soll die oxidative Addition einer Si–H-Bindung primärer Silane stattfinden. Ferner sollen Rhodiumkomplexe mit einem Acetyliliganden –COMe synthetisiert und auf Reaktivität untersucht werden.

Unter Verwendung des Komplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**38**) finden erste photolytisch induzierte Reaktivitätsuntersuchungen in überkritischem CO_2 statt.

2 Synthese und Reaktivität von fluorierten Cp-Komplexen des Rhodiums und Iridiums

2.1 Kenntnisstand

Fluorierte Seitenketten lassen sich durch Derivatisierung im Strukturmotiv des Cyclopentadiens einbringen. Die Funktionalisierung gelingt im einfachsten Fall durch eine zweistufige Reaktion (**Abbildung 2-1**). Im ersten Schritt wird Cyclopentadien mit Natriumhydrid unter Bildung von H_2 zum Natriumsalz umgesetzt. Die anschließende Reaktion von Na^+Cp^- mit einer Organohalogenverbindung Hal-R ergibt das entsprechende $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ -Molekül und NaHal als Nebenprodukt.^[43]

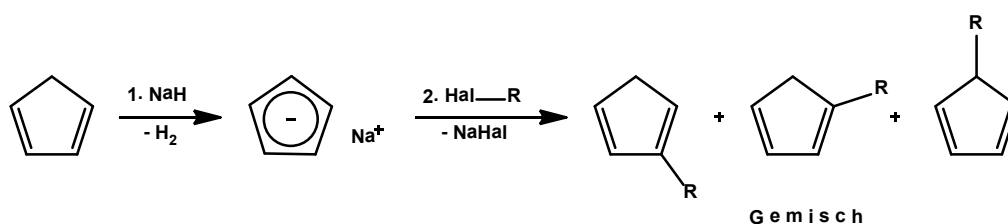


Abbildung 2-1 Einfache Substitution eines organischen Restes R im Ringsystem von Cyclopentadien.

Für fluorierte Reste etablierte die Arbeitsgruppe um HUGHES, in Anlehnung an Arbeiten von WENNERSTROM^[44], eine Synthesemethode ausgehend von Nickelocen und I-R^f unter Bildung eines Isomerengemisches fluoriierter Cyclopentadiene $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^f$ in Anwesenheit von Triphenylphosphan (**Abbildung 2-2**).^[27b]

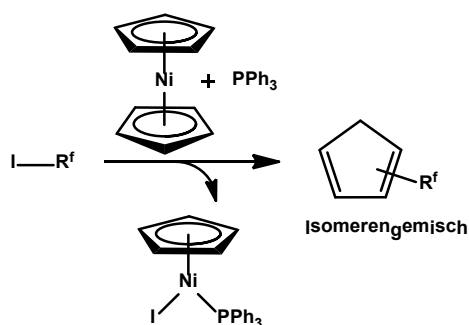


Abbildung 2-2 Synthese fluoriierter Cyclopentadiene nach HUGHES.^[27b]

Die Synthese von Cyclopentadienyl-Ligandvorläufern mit mehr als einer fluorierten Seitenkette gelang GLADYSZ durch photolytische Zersetzung von Rhenium- und Mangan-Komplexen der Art $[M(\eta^5-C_5H_{5-x}R^f_x)(CO)_3]$ ($M = Re, Mn$; $x = 1, 3 - 5$).^[36c] Die Reaktion von $[M(\eta^5-C_5Br_5)(CO)_3]$ mit $IZn-(CH_2)_2R^f/trans-[PdCl(dppf)]$ ($dppf = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphino)ferrocen) lieferte die gewünschte Bis-, Tris-, Tetrakis- und Pentakisfluoroalkylierung am Liganden. Da diese Synthesemöglichkeit atomökonomisch sehr aufwendig ist wird von einer Anwendung abgesehen.

Die Darstellung des vierfach methylierten Cyclopentadienyl-Ligandvorläufers $C_5Me_4HR^{f13}$ gelang der Gruppe um KVIČALA durch die Reaktion von 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon mit der Grignardverbindung $BrMg-R^{f13}$ (**Abbildung 2-3**).^[37a] Nach Aufarbeitung im sauren Milieu wird der tertiäre Alkohol erhalten, welcher in einer anschließenden Kondensationsreaktion in Anwesenheit von $POCl_3$ und Pyridin zum Isomerengemisch der Ligandvorläufer umgesetzt wird.

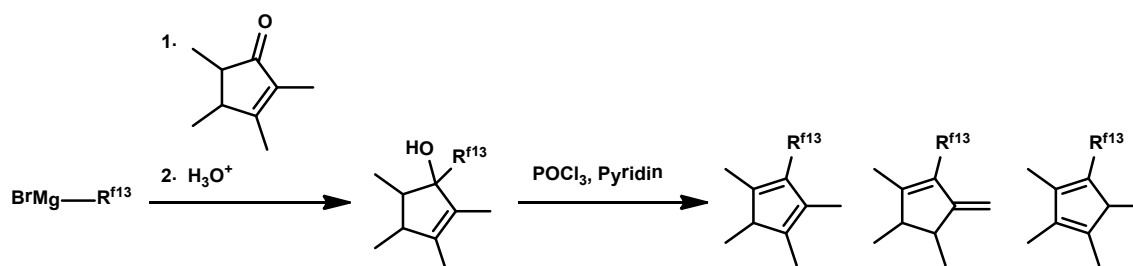


Abbildung 2-3 Synthese fluorierter Tetramethylcyclopentadiene nach KVIČALA durch eine Grignard-vermittelte Substitution.^[37a]

Durch Zugabe einer Base können die gezeigten Ligandvorläufer $C_5H_4R^fH$ und $C_5Me_4R^fH$ deprotoniert und anschließend *in situ* mit einem Metallkomplex der Art MX_nL_m ($M = \text{Übergangsmetall}$; $X = \text{Halogenid}$; $L = \text{Neutralligand}$) umgesetzt werden. So bilden sich beispielsweise durch Umsetzung von $[Rh(\mu-Cl)(CO)_2]_2$, $[Ir(Cl)(CO)_3]$, $[M_2(\mu-Cl)_2(\eta^2, \eta^2-COD)_2]$ ($M = Rh, Ir$; $COD = \text{Cyclooctadien}$) oder $[M(\mu-Cl)_2(\eta^2-C_2H_4)_4]$ mit dem Kationenpaar $K^+/Li^+(C_5H_4R^{f13})^-$ die entsprechenden Komplexe $[M(\eta^5-C_5H_4R^{f13})L_2]$ ($L_2 = (CO)_2$; $(\eta^2-C_2H_4)_2$; η^2, η^2-COD) (**Abbildung 2-4**).^[28b, 45]

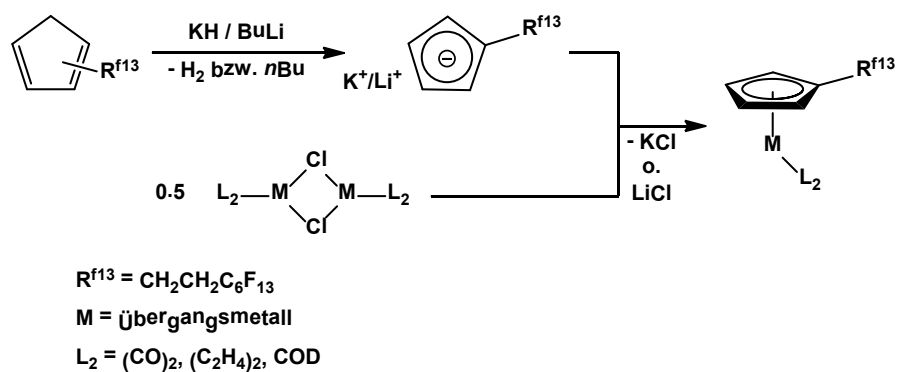


Abbildung 2-4 Allgemeines Syntheschema von Metallkomplexen mit fluoriertem Cyclopentadienyl-ligand.

Auf die Synthese und charakteristischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten metallorganischen Komplexe wird im Folgenden eingegangen.

2.2 Ergebnisse & Diskussion

Zur Darstellung der angestrebten fluorierten Rhodium- und Iridium-Komplexe sind die bereits bekannten Ligandenvorläufer $C_5H_5R^{fx}$ (**3** - **5**) mit $R^f = CH_2CH_2C_nF_{2n+1}$ und $2n+1 = x = 13, 17$ bzw. $21 \rightarrow R^{f13}, R^{f17}$ bzw. R^{f21}) und PR^{f13}_3 (**6**) synthetisiert worden.^[27a, 27b, 37a] Dies erfolgte nach in der Literatur veröffentlichten Methoden unter leichter Variation der Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsprozedur. Im Fall von **3** - **5** konnten jeweils, unter gleichbleibender analytischer Reinheit, Steigerungen der Ausbeuten erzielt werden.

2.2.1 Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von $[M(\eta^5-C_5H_4R^f)(CO)_2]$ -Komplexen ($M = Rh, Ir$)

Die neuartigen Komplexe $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13/17})(CO)_2]$ (**7** und **8**) und die bereits bekannte Verbindung $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)_2]$ (**9**) sind in Anlehnung an literaturbekannte Methoden zugänglich.^[13j, 27a, 37a, 46] Dazu wird Kaliumhydrid zunächst mit einem der Ligandenvorläufer **3** - **5** zur Reaktion gebracht und das entsprechende Kaliumsalz $\{KC_5H_4R^{f13/17/21}\}$ (**K-3** - **K-5**) nach kurzer Reaktionsdauer von 3 - 4 Stunden erhalten. Ohne eine vorherige Aufarbeitung wird mit der dinuklearen Verbindung $[Rh(\mu-Cl)(CO)_2]_2$ umgesetzt, wodurch die Komplexe **7** - **9** nach 2 - 3 Tagen erhalten werden können (**Abbildung 2-5**).

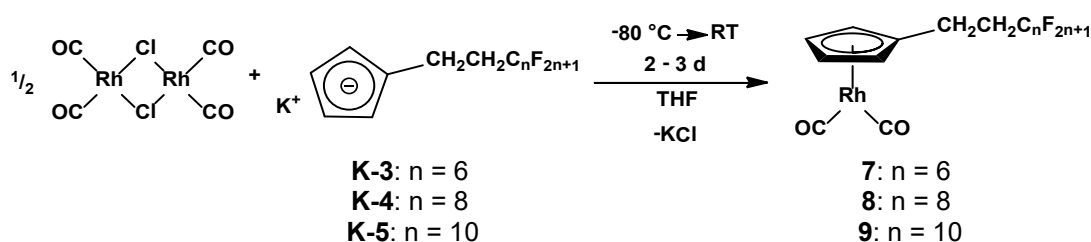


Abbildung 2-5 Synthese von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13/17/21})(CO)_2]$ (**7** - **9**).

Die Verbindungen **7** und **8** werden als braune Öle mit 70 - 80 % Ausbeute isoliert. Deren ölig Charakter macht ihre Handhabbarkeit zur Synthese weiterer Verbindungen und für andere Reaktivitätsuntersuchungen unpraktisch. Demzufolge wurden die isolierten Komplexe jeweils mit einer definierten Menge Pentan versetzt und Komplexlösungen mit

Konzentrationen zwischen $c = 0.3$ und 0.5 mol/L erhalten. Der ölige Charakter des Produktes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})_2]$ nimmt mit steigender Anzahl von CF_2 -Bausteinen der fluorierten Kette und demzufolge mit steigender molarer Masse ab. Komplex **9** wird dementsprechend als ein brauner Feststoff in 70 % Ausbeute isoliert. Die Herstellung von einer Komplexlösung bestimmter Konzentration ist im Gegensatz zu **7** und **8** nicht notwendig.

Die Synthese von $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**10**) verläuft weitestgehend analog zu den vorgestellten Rhodiumdicarbonylverbindungen **7**, **8** und **9** (**Abbildung 2-6**). Dazu wird $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]$ mit dem Kaliumsalz des Ligandvorläufers $\{\text{KC}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}}\}$ (**K-4**) in THF bei -80°C zur Reaktion gebracht und anschließend 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Verbindung **10** wird als brauner Feststoff mit 77 % Ausbeute isoliert.

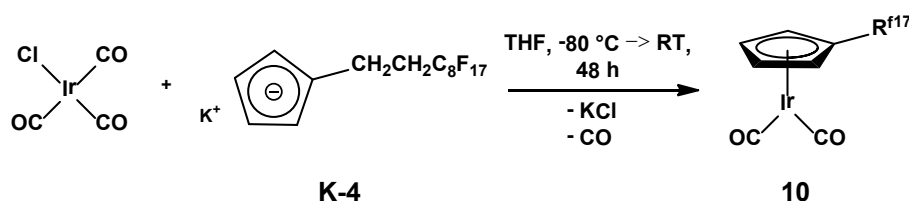


Abbildung 2-6 Synthese von $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**10**).

Die Verbindungen **7**, **8** und **9** sind gut löslich in THF, Toluol, Benzol, Acetonitril und einfachen Alkanen sowie auch in Perfluormethylcyclohexan (PFMC). In Aceton wird bei allen Komplexen die sofortige Zersetzung beobachtet, wobei der jeweilige Ligandvorläufer und bisher unbekannte Rh-Spezies gebildet werden. In einem PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch löst sich $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit einem prozentualen Fluoranteil von $w_F = 43.3\%$ (w_F - Gewichtsprozent) vorrangig in der Toluolphase Toluol (**Abbildung 2-7**). Mit steigendem Fluorgehalt der Komplexe, bis hin zu $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})_2]$ (**9**) mit $w_F = 51.8\%$, verändert sich die Löslichkeit in der perfluorierten Phase merklich. Eine vollständige Entfärbung der unfluorierten Phase, was auf eine geringe Konzentration der Metallkomplexe hindeuten würde, ist jedoch auch nicht im Fall von Verbindung **9** zu beobachten. So sind geringe Mengen von **9** ebenfalls in der Toluol-Phase gelöst.

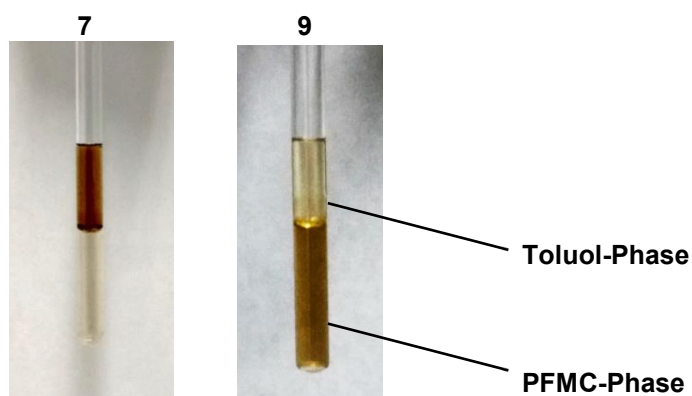


Abbildung 2-7 Optische Beurteilung und Vergleich der Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{CO})_2]$ (7) (links) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}21})(\text{CO})_2]$ (9) (rechts) bezüglich ihrer Löslichkeit in einem PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch.

Die Erhöhung des Fluorgehalts auf mehr als $w_{\text{F}} = 60\%$ ist über die Verlängerung der einzelnen fluorierten Kette am Cyclopentadienylring schwierig und die Synthese von Cyclopentadienylliganden mit mehr als einer fluorierten Kette atomökonomisch sehr ungünstig.^[36c] Hier bedarf es anderer Konzepte, auf die in **Kapitel 2.2.3** mit der Beschreibung der Einführung hochfluorierter Phosphanliganden näher eingegangen wird. Neben den bereits beschriebenen Vorzügen des Cyclopentadienylliganden (siehe **Kap. 1**), bietet der CO-Ligand allgemein einige nützliche Eigenschaften einer chemischen „Sonde“. Zur Untersuchung elektronischer Eigenschaften der Verbindungen 7 - 10 kann die Bandenlage der CO-Schwingungen im Infrarotspektrum herangezogen werden. Die M–CO-Bindung wird allgemein durch drei Metall–CO-Molekülorbital-Wechselwirkungen (M–CO-MO-WW) von Elektronen in bindenden und antibindenden Molekülorbitalen beschrieben. Neben der σ^* -Donor- $\text{CO} \rightarrow \text{M}$ - und π -Donor- $\text{CO} \rightarrow \text{M}$ -Hinbindung kommt der π^* -M \rightarrow CO-Rückbindung in das antibindende π^* -Molekülorbital der C–O-Bindung die größte Bedeutung zu (**Abbildung 2-8**).^[47]

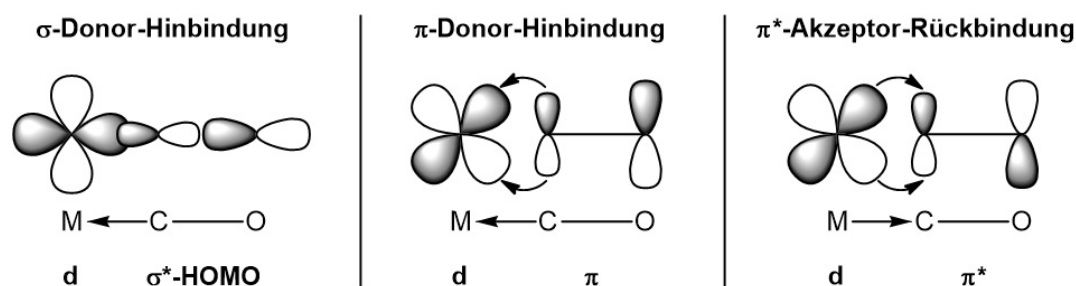


Abbildung 2-8 Schematische Darstellung der Molekülorbital-Wechselwirkungen des CO-Liganden mit einem Übergangsmetall.

Bei Population der antibindenden CO-Molekülorbitale durch d-Elektronen des Metalls wird eine Abschwächung und damit Verlängerung der C–O-Bindung bewirkt. Über den Grad der Bindungsschwächung lässt sich wiederum eine Aussage über die elektronische Umgebung und den Oxidationszustand des Metalls treffen. Da bei wachsendem Elektronenzug am Metall die C–O-Bindung stärker und damit kürzer werden würde, hätte dies eine Bandenverschiebung zu höheren Wellenzahlen im IR-Spektrum zur Folge. Die Güte der elektronischen Abschirmung durch die C₂-Spacereinheit zwischen perfluorierter Seitenkette und Cyclopentadienylligand ist somit direkt im IR-Spektrum beobachtbar. Wird ein CO-Ligand über mehrere Metallzentren gebunden, so führt dies verstärkt zu einer Population von antibindenden Molekülorbitalen, was eine C–O-Bindungsschwächung und IR-Bandenverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zur Folge hat.^[19a, 48]

Die spezifische symmetrische C–O-Schwingungsbande von **7** ist im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2043 \text{ cm}^{-1}$ und die asymmetrische bei $\tilde{\nu} = 1975 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.^[49] Verglichen mit den Banden der Verbindungen **8**, **9** und **10** können nur geringe Unterschiede festgestellt werden (**Tabelle 2-1**).

Tabelle 2-1 Vergleich der C–O-Banden der Streckschwingungen im IR-Spektrum.

Verbindung	C–O-Bande sym. [cm^{-1}]	C–O-Bande asym. [cm^{-1}]
7	2043	1975
8	2044	1978
9	2047	1981
10	2038	1970
[RhCp(CO)₂] (11)	2047	1977

In der Reihe der Komplexe **7** - **9** scheint ein geringfügiger Trend der Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zu existieren. Dies wird sowohl für die symmetrische als auch die asymmetrische Streckschwingung beobachtet. Trotz der Probenpräparation auf einer ATR-Diamond-Gate-Einheit nach Aufkonzentration einer THF- oder C₆H₆-Lösung, kann nicht generell ausgeschlossen werden, dass hier Lösungsmittelreste zu der geringen Bandenverschiebung beitragen. Da Literaturangaben für IR-Banden der Verbindung von **[Rh(Cp)(CO)₂]** ebenfalls schwanken, ist von einer konkreten Aussage über einen möglichen elektronischen Einfluss der fluorierten Kette auf das Zentralmetall der jeweiligen Verbindung abzusehen.^[50] Die Banden liegen im zu erwartenden Bereich und

können ebenso mit denen des unfluorierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ (**11**) verglichen werden. Die Spektren von **11** und **7** sind in **Abbildung 2-9** graphisch gegenübergestellt.

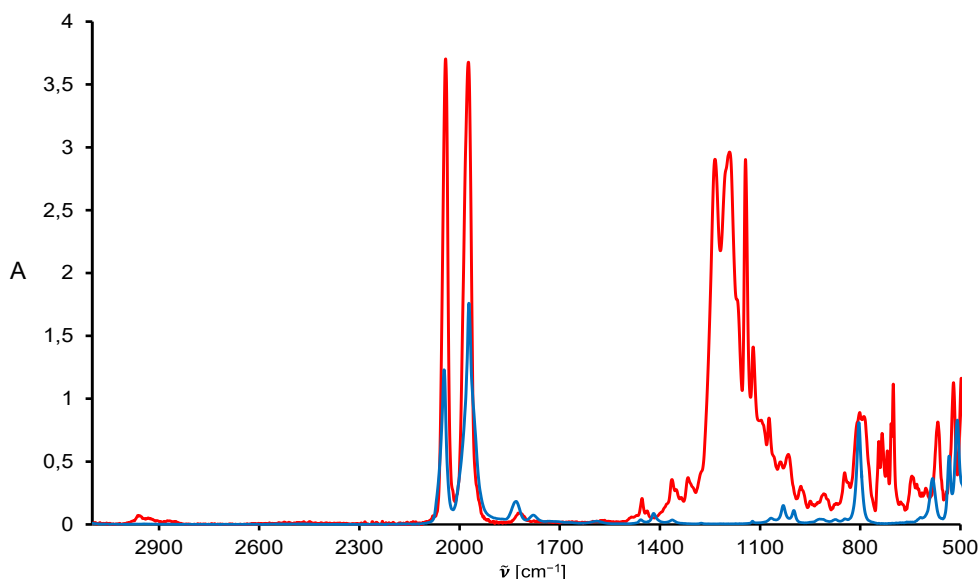


Abbildung 2-9 Vergleich der IR-Spektren der fluorierten Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**, rot) und dem unfluorierten Analogon $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ (**11**, blau) im Bereich von ca. 3000 bis 500 cm^{-1} .

Der Vergleich der C–O-Bandenlage unterstützt die Vermutung, dass eine Ethylen-Spacereinheit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ zwischen dem Cp-Fragment und der perfluorierter Kette eine ausreichende Abschirmung gegenüber den Valenzelektronen am Rh-Zentralmetall liefert.^[18b, 19a, 36c, 51] Diese Beobachtung steht im Einklang mit denen von HUGHES und Mitarbeitern (siehe auch **Kap. 1.2**).^[13j, 27b] Aufgrund dieser Erkenntnisse ist davon auszugehen, dass die Eigenschaften des Rhodium-Zentrums keinem signifikanten Elektronenzug durch die gebundene fluorierte Kette unterliegen. Die jeweiligen Schwingungsbanden der C–F-Bindungen sind für die beiden neuen Komplexe **7** und **8** sowie **9** sehr ähnlich und liegen im Bereich von $\tilde{\nu} = 1235 - 1150 \text{ cm}^{-1}$. Verglichen mit der bereits bekannten analogen Verbindung $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**1**) aus der Gruppe um BRAUN sind ähnliche Bandenlagen der C–O- sowie C–F-Schwingungen im IR-Spektrum von $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**10**) im Festkörper erhalten worden.^[13j, 46b]

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7** - **10** unterscheiden sich in nur sehr geringem Maße bezüglich der Signallage und Signalaufspaltung. Die zusätzlichen CF_2 -Gruppen in der Reihe von **7** - **9** bzw. **1** verglichen mit **10** hat, neben eventuellen sterischen Einflüssen, keinerlei messbare elektronische Wirkung auf die Lage der Signale. Im Folgenden sind daher lediglich die Spektren von Verbindung **7** in C_6D_6 und in PFMC mit geschlossener C_6D_6 -Kapillare im Detail beschrieben.

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **7** in C_6D_6 weist vier unterschiedlich stark aufgespaltene Signalsätze im Verhältnis 1:1:1:1 auf. Die Signale bei $\delta = 4.75$ und 4.67 ppm können jeweils zwei Ringprotonen zugeordnet werden. Die zur $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^{\text{f}13}$ -Kette α - bzw. β -ständigen Protonen H(2)/H(5) bzw. H(3)/H(4) (**Abbildung 2-10**) liefern zwei triplettartige Signale mit einer scheinbaren Kopplung von $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz.

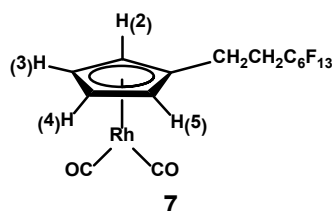


Abbildung 2-10 AA'BB'-Spinsystem des Cyclopentadienyl-Rings in Verbindung **7**.

Ähnliches wird in NMR-Spektren von Heterocyclen^[52] und Ferrocenyl-Derivaten^[53] beobachtet, wobei es sich jeweils um ein AA'BB'-Spinsystem handelt. Ein Multiplettsignal bei $\delta = 2.12$ ppm wird von den Protonen der Cyclopentadienyl-gebundenen CH_2 -Gruppe verursacht. Das Methylensignal bei $\delta = 1.94$ ppm kann der CH_2 -Gruppe mit direkter Bindung zur fluorierten Kette zugeschrieben werden. Aufgrund von $^3J_{\text{H,H}}$, $^3J_{\text{H,F}}$ und $^4J_{\text{H,F}}$ -Kopplungen der benachbarten CH_2 - und CF_2 -Gruppen wird ein stark verbreitertes Multiplettsignal beobachtet. Zur Vervollständigung und insbesondere zum Vergleich mit späteren Experimenten wurde ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})_2]$ (**7**), gelöst in PFMC und C_6D_6 -Kapillare als externe Referenz, aufgenommen (**Abbildung 2-11**). Die verursachten Signale sind bei gleichbleibenden Kopplungskonstanten jeweils leicht tieffeldverschoben im Vergleich zu den Signalen im Spektrum der C_6D_6 -Lösung. Die Signale der Cyclopentadienylprotonen sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.29$ und 5.22 ppm zu beobachten. Die Resonanzen der CH_2 -Gruppen liegen bei $\delta = 2.57$ und 2.28 ppm und weisen ein vergleichbares Aufspaltungsmuster wie die Signale von Verbindung **7** in C_6D_6 auf. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7**, gelöst in C_6D_6 , erzeugen die beiden CO-Liganden am Rhodium ein Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 192.2$ ppm und einer charakteristischen Aufspaltung von $^1J_{\text{C,Rh}} = 84$ Hz.^[54]

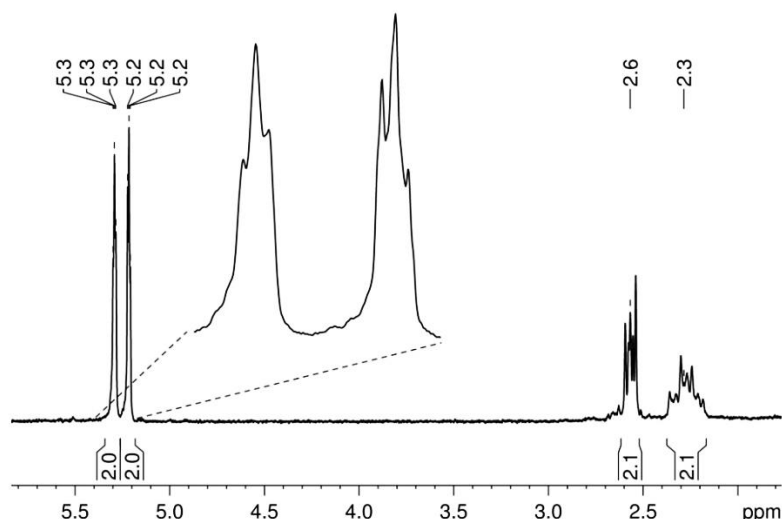


Abbildung 2-11 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (7), gelöst in PFMC mit C_6D_6 -Kapillare.

Das quartäre Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylrings erzeugt ebenfalls ein Dublettsignal bei $\delta = 109.6$ ppm ($^1J_{\text{C,Rh}} = 4$ Hz). Die restlichen vier C-Atome im Ringgerüst resultieren in zwei Dubletts bei $\delta = 87.9$ und 86.6 ppm mit einer ungefähren ^{13}C - ^{103}Rh -Kopplung von 3 bzw. 4 Hz. Die CH_2 -Gruppe mit direkter Bindung zur fluorierten Seitenkette erzeugt ein Triplett bei $\delta = 34.1$ ppm ($^3J_{\text{C,F}} = 22$ Hz). Das Multiplettsignal bei $\delta = 18.9$ ppm wird der Cyclopentadienyl-gebundenen CH_2 -Gruppe zugeschrieben. Die Signale der CF-Gruppen sind, aufgrund der allgemein sehr geringen Intensität quartärer Kohlenstoffatome und zusätzlich starker Signalaufspaltung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht zu beobachten.^[46b]

Weitere Formen der Charakterisierung der Verbindungen **7 - 10** werden in den nachfolgenden Unterkapiteln **2.2.1.1 - 2.2.1.5** separat beschrieben. Ferner werden Zersetzungsprozesse und reaktive Eigenschaften der einzelnen Komplexe ausgewertet.

2.2.1.1 Eigenschaften von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (7)

Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (7) zeigt sechs charakteristische Signale mit einem Integralverhältnis von 3:2:2:2:2:2 (**Abbildung 2-12**). Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -81.3$ ppm ist zu einem Triplett von Tripletts mit $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz und $^3J_{\text{F,F}} = 3$ Hz aufgespalten und wird durch die endständige CF_3 -Gruppe in 7 hervorgerufen. Ungewöhnlicherweise ist die 4J -Kopplung größer als die 3J -Kopplung, was in der Natur der verdrehten langen fluorierten Ketten begründet ist (siehe **Abbildung 1-5**).^[55] Weiterhin ist das Signal bei $\delta = -114.3$ ppm der Ethylenspacer-gebundenen CF_2 -Gruppe zuzuordnen. Die restlichen vier CF_2 -Signale bei $\delta = -122.1$, -123.1 , -123.7 und -126.4 ppm können keiner eindeutigen Position in der fluorierten Kette zugeordnet werden. Das Signalmuster des $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von 7 wird sich auch bei nachfolgend vorgestellten Verbindungen in ähnlicher Form wiederholen.

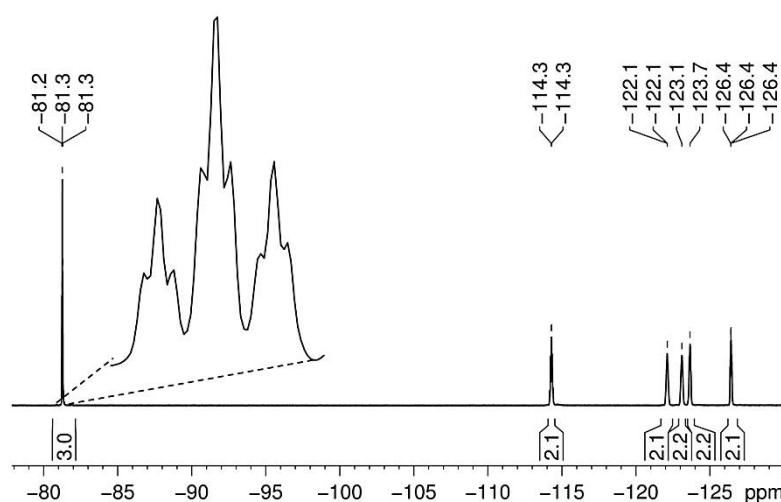


Abbildung 2-12 $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (7), gelöst in C_6D_6 .

Das UV-Vis-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (7) zeigt Absorptionsbanden im typischen Bereich für Halbsandwichkomplexe der d^9 -Übergangsmetalle (**Abbildung 2-13**).^[51d] Es ist die Absorbanz der gelösten Moleküle gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Bei $\lambda = 291$ nm ist eine sehr starke Bande auszumachen, welche von mehreren Schultern bei $\lambda = 228$, 346 und 438 nm begleitet wird.

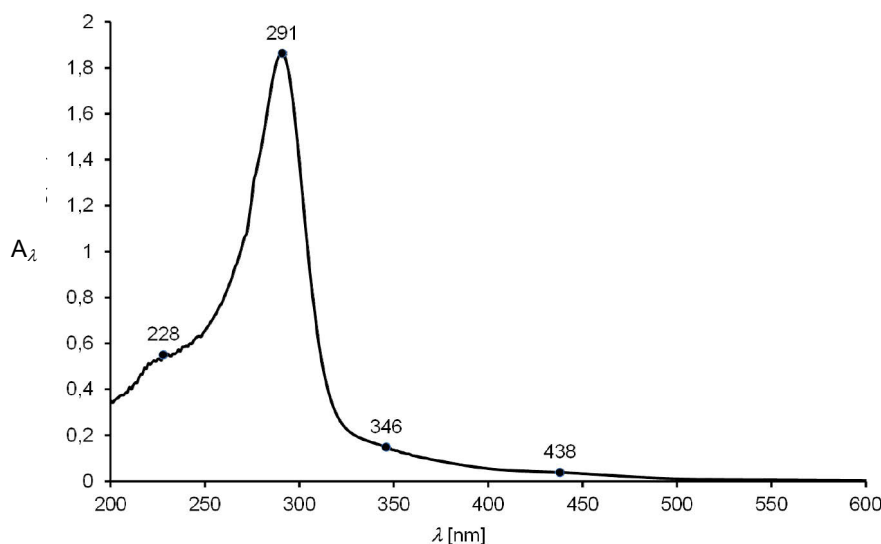


Abbildung 2-13 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) in C_6H_6 . Dekadische Absorbanz $A_\lambda = \lg(I_0/I)$; I_0 - eingestrahlte Lichtmenge, I - Lichtmenge nach Probe.

Die Banden können verschiedenen energetischen Übergängen zugeordnet werden^[56]: Ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Doppelbindungssystems im Cp-Ring kann der Absorptionsbande bei $\lambda = 228$ nm zugewiesen werden. Die stärkste Bande bei $\lambda = 291$ nm wird vorrangig durch Rh \rightarrow Cp-CT-Übergänge (CT - Charge Transfer) verursacht. Jedoch werden dem Bereich auch Elektronenübergänge durch Rh \rightarrow CO-CT- und Rh-d \rightarrow d-Ligandenfeldabsorption hervorgerufen. Für Absorptionsbanden, die bei $\lambda > 320$ nm liegen, werden ausschließlich Ligandenfeldübergänge verantwortlich gemacht. Diese sind maßgebend für eine Destabilisierung der M-CO-Bindung und können bei photolytischer Anregung zur Abspaltung des CO-Liganden führen, wodurch eine 16-VE-Spezies der Form $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})\}$ (**12**) generiert wird. Resultierende Folgereaktionen mit anwesenden Substraten sowie die Bildung dinuklearer Metallkomplexe sind für unfluorierte Analoga literaturbekannt und in **Abbildung 2-14** schematisch dargestellt.^[51d, 51f, 57]

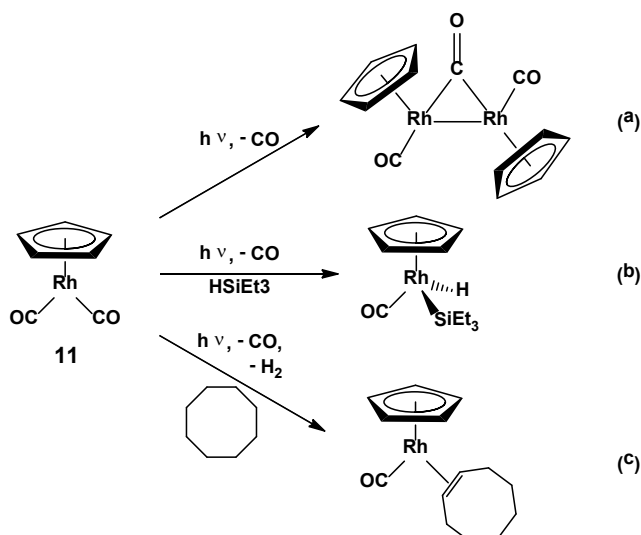


Abbildung 2-14 Schema der möglichen Reaktionen von $[\text{RhCp}(\text{CO})_2]$ (**11**) nach photolytisch induzierter Eliminierung eines CO-Liganden. Dinukleare Komplexierung (**a**), Si–H-Aktivierung unter oxidativer Addition (**b**), C–H-Aktivierung und β -H-Eliminierung mit anschließender Koordination von Cycloocten über die π -Elektronen der Doppelbindung (**c**).

Die Synthese der ^{13}C -markierten Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(^{13}\text{CO})_2]$ (**7'**) erfolgte analog zu **7**, ausgehend vom markierten Metallkomplexvorläufer $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(^{13}\text{CO})_2]_2$. Die Signalpositionen und -aufspaltungen in den NMR-Spektren von **7'** sind vergleichbar zu denen von Verbindung **7**. Im IR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(^{13}\text{CO})_2]$ (**7'**) ist eine charakteristische Verschiebung der C–O-Banden zu den Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1994$ und 1928 cm^{-1} zu finden. Im Vergleich zum IR-Spektrum von Verbindung **7** sind diese jeweils um $\Delta\tilde{\nu} = 53\text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (**Abbildung 2-15**). Die charakteristische Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen lässt sich durch die Erhöhung der molaren Masse in **7'** gegenüber **7** durch $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -Isotopenaustausch in den zwei CO-Liganden erklären. Im Anhang (siehe Seite 168) ist die dafür notwendige Berechnung zur theoretischen Abschätzung der Wellenzahl von Isotopologen gezeigt.

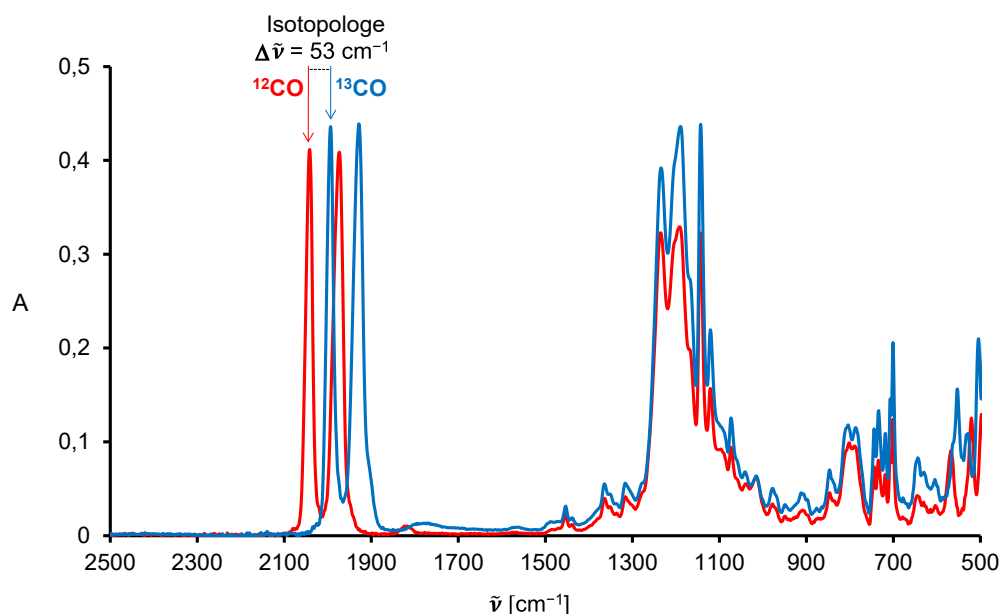


Abbildung 2-15 Vergleich der IR-Spektrenausschnitte der zwei Isotopologen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})_2]$ (**7**, rot) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(^{13}\text{CO})_2]$ (**7'**, blau).

Unter Zuhilfenahme der dort hergeleiteten Gleichung **VI** ergibt sich für Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(^{13}\text{CO})_2]$ (**7'**) eine errechnete symmetrische C–O-Schwingungsbande bei $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 1996 \text{ cm}^{-1}$. Die asymmetrische Schwingungsbande wird mit $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 1932 \text{ cm}^{-1}$ errechnet. Die Werte liegen damit sehr nahe an den gemessenen Werten von **7'** (siehe oben) mit der typischen Abweichung im Bereich von ca. $2 - 4 \text{ cm}^{-1}$, was in der näherungsweisen Behandlung des ^{13}C –O-Bindungsabstandes und Auflösung des Spektrometers von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ begründet ist.^[19a] Die C–F-Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 1234 - 1144 \text{ cm}^{-1}$ befinden sich erwartungsgemäß an gleicher Position wie im unmarkierten Komplex **7**.

Bildung dinuklearer Verbindungen aus $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})_2]$ (**7**)

Analog zur Folgechemie der literaturbekannten Verbindung $[\text{RhCp}(\text{CO})_2]$ (**11**) (siehe **Abbildung 2-14**)^[51d, 51f, 57a-f] ist bei Lagerung von **7** in Benzol und Pentan bei Raumtemperatur eine schrittweise Eliminierung der CO-Liganden zu beobachten (**Abbildung 2-16**). Neben dem optischen Hinweis auf die Bildung von CO(g) durch das Aufsteigen von Gasbläschen, kann in der überstehenden Gasphase einer 24 Stunden gelagerten Lösung die Bildung von CO(g) mittels GC/MS nachgewiesen werden. Im

Massenspektrum ist ein Signal des positiv ionisierten CO^+ -Moleküls bei $m/z = 28$ beobachtbar.

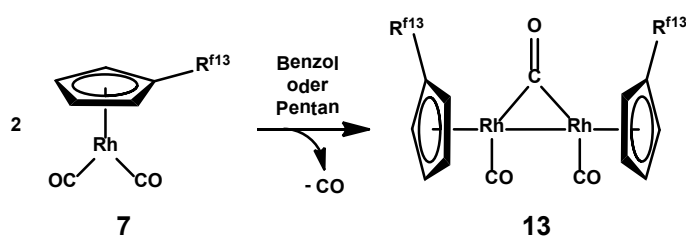


Abbildung 2-16 Zersetzungsreaktion von **7** unter Bildung der dinuklearen Spezies $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**).

Analog zur literaturbekannten 16-Valenzelektronenverbindung $\{\text{RhCp}(\text{CO})\}^{[58]}$, welche lediglich in Matrixisolationsexperimenten (Ar-, N_2 - CH_4 - und CO-Matrix) bei 20 K nachgewiesen werden konnte, wird $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})\}$ (**12**) vermutlich *in situ* gebildet.^[19a] Die kurzlebige Spezies **12** mit freier Koordinationsstelle am Rh-Metallzentrum, reagiert mit $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) folglich weiter zu $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**). Verbindung **13** kann ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen und quantifiziert werden (**Abbildung 2-17**).

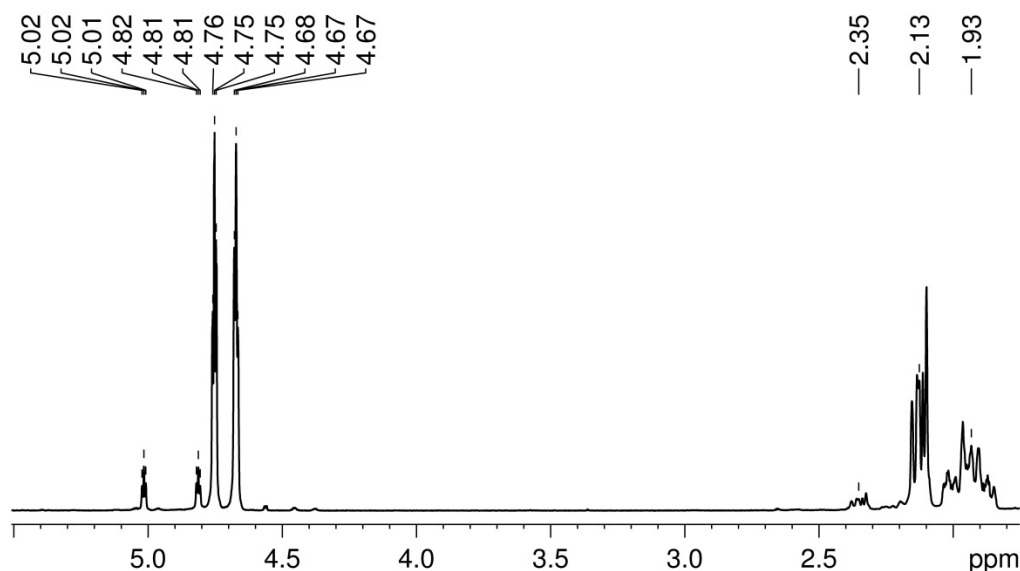


Abbildung 2-17 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und dem dinuklearen Zersetzungsprodukt $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**) nach der Reaktionszeit von 24 Stunden, gelöst in C_6D_6 .

Die Protonensignale im dinuklearen Komplex $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**) bei $\delta = 5.02$ und 4.81 ppm können jeweils vier Ringprotonen der zwei Cyclopentadienyl-

liganden zugeordnet werden. Die Aufspaltung in zwei triplettartige Signale mit einer scheinbaren Kopplung von je $J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ ist analog zu **7** auf die Existenz zweier AA'BB'-Spinsysteme zurückzuführen. Über die Integration der Signale der Ringprotonen von **7** und **13** kann ein molares Verhältnis von 10 : 1 bestimmt werden. Das Multiplettsignal der zwei chemisch äquivalenten CH₂-Gruppen ist bei einer Verschiebung von $\delta = 2.35 \text{ ppm}$ zu finden. Im Vergleich zum mononuklearen Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) entspricht dies einer leichten Verschiebung in Richtung Tieffeld. Das Protonensignal der zwei CH₂-Gruppen mit direkter Bindung zur fluorierten Kette kann nicht beobachtet werden, da es vermutlich unter den Signalen von Verbindung **7** liegt. Aufgrund der zu **7** annähernd identischen chemischen Verschiebungen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, können die Signale von **13** in der **7/13** (10 : 1)-Mischung nicht separat ausgemacht werden. Im IR-Spektrum vom entsprechenden Gemisch kann eine charakteristische breite C–O-Bande bei $\tilde{\nu} = 1800 \text{ cm}^{-1}$ dem μ -CO-Liganden, verbrückend gebunden über zwei Rh-Zentren, zugeordnet werden (**Abbildung 2-18**).

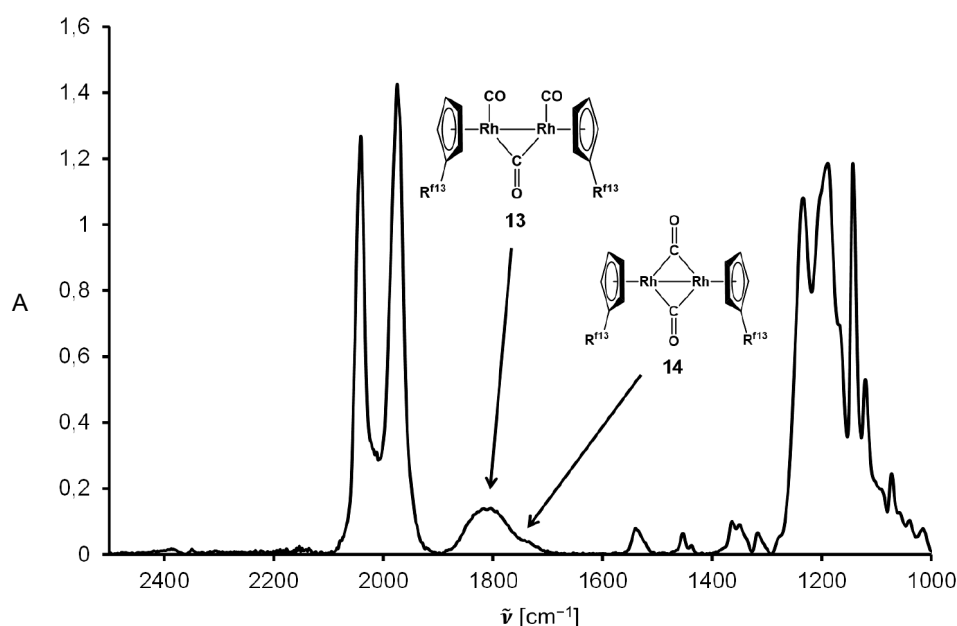


Abbildung 2-18 IR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**) im (10 : 1)-Gemisch mit breiter C–O-Streckschwingungsbande, hervorgerufen durch eine Rh(μ -CO)Rh-Mehrzentrenbindung. Spuren von Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\mu\text{-CO})]_2$ (**14**) werden aufgrund der Schulter bei $\tilde{\nu} = 1742 \text{ cm}^{-1}$ vermutet.

Verglichen mit terminal gebundenen Carbonylliganden in analogen mononuklearen Cp-Metall-komplexen^[13j, 19a, 59] ist diese Bande damit um etwa $\Delta\tilde{\nu} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Die Breite der Bande wird durch Überlagerungen einer

symmetrischen und mehrerer asymmetrischer C–O-Streckschwingungen verursacht. Die Schwingungsbanden der terminal gebundenen CO-Liganden in **13** werden unter den Banden der mononuklearen Spezies **7** vermutet, was in Form kleiner Schultern in den Signalen zwischen $2100 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar ist. Eine sehr schwache Schulter bei $\tilde{\nu} = 1742 \text{ cm}^{-1}$ kann der dinuklearen Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\mu\text{-CO})]_2$ (**14**) zugeordnet werden.^[19a] Es wird vermutet, dass Spuren von Verbindung **14** erst auf der IR-Messzelle beim Verdampfen des Lösungsmittels gebildet werden, da die Verbindung im zuvor aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum nicht zu identifizieren war. Zwei mögliche Reaktionswege sind hierfür denkbar. So ist eine Rekombination zweier reaktiver 16-VE-Intermediate $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})\}$ (**12**) möglich (**Abbildung 2-19**). Andererseits kann die Abspaltung von einem CO-Liganden von **13** ebenfalls die Bildung von Verbindung **14** zur Folge haben.

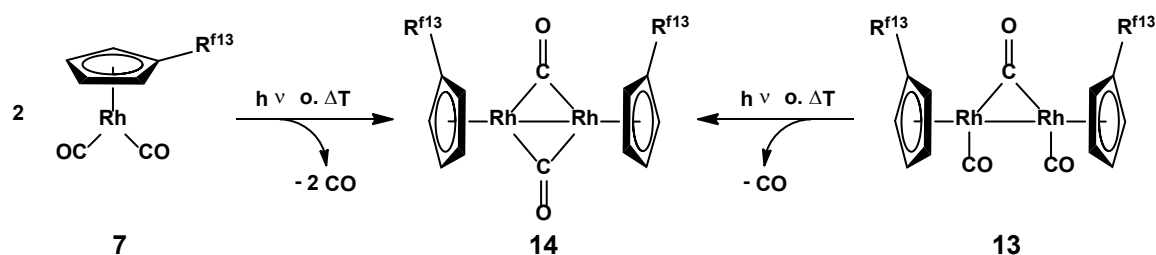


Abbildung 2-19 Zwei mögliche Reaktionswege zur Bildung der dinuklearen Spezies $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\mu\text{-CO})]_2$ (**14**).

Die IR-Banden der CF-Gruppen von Verbindung **14** können aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

Eine saubere Isolierung vom dinuklearen Komplex **13** wurde nicht angestrebt. Dessen verminderte Löslichkeit im perfluorierten Lösungsmittel PFMC erschien für spätere Reaktivitätsuntersuchungen wenig vorteilhaft. Es wurde vielmehr beabsichtigt die Bildung von höhernuklearen Verbindungen zu minimieren oder dinukleare Spezies in mononukleare Verbindungen umzusetzen (siehe **Kap. 2.2.1.4**).

Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (7) mit MeI

Bei Betrachtung katalytischer Mechanismen zur Funktionalisierung von Alkanen mit einleitender C–H-Bindungsspaltung bzw. -Aktivierung kann es unter oxidativer Addition einer C–H-Bindung zu einem Wechsel der Wertigkeit des Zentralmetalls $\text{M}(\text{Ox}) \rightarrow \text{M}(\text{Ox}+2)$ (Ox = Oxidationszahl) kommen (**Abbildung 2-20**).^[6, 13j, 60]

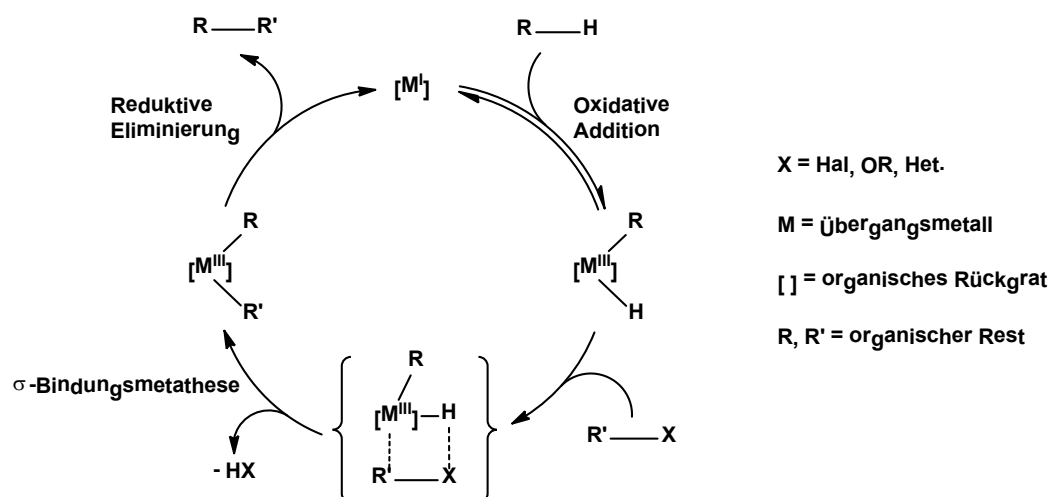


Abbildung 2-20 Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Funktionalisierung einer C–H-Bindung nach vorheriger oxidativer Addition an einem Übergangsmetallzentrum. 1. Oxidative Addition, 2. 4-gliedriger Übergangszustand, 3. σ -Bindungsmetathese, 4. Reduktive Eliminierung.

Die Isolierung von Intermediaten einer C–H-Aktivierung am Rhodium gestaltet sich, aufgrund deren Kurzlebigkeit, äußerst schwierig.^[19a, 50a, 61] Die oxidative Addition kann zusätzlich durch stark elektronenziehende Reste im organischen Rückgrat eines Metallkomplexes gehemmt sein. Photolytisch induzierte C–H-Insertionsprozesse können unter Verwendung gepulster Laser erfolgen und liegen im Bereich von ca. 400 ns.^[19a, 62] Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion unter reduktiver Eliminierung wurde für $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{H})(\text{CO})]$ mit $k_{-1} = 3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Um physikalische und chemische Eigenschaften von Rh(III)-Cp-Komplexen zu untersuchen, ist es demzufolge erstrebenswert stabile Spezies zu synthetisieren und zu isolieren.^[63] Reaktivitätsuntersuchungen können anschließend wichtige Hinweise zur Aufklärung von inter- und intramolekularen chemischen Prozessen liefern.

Vor diesem Hintergrund wurde $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (7) mit Methyljodid umgesetzt, da vermutet wurde, dass nach oxidativer Addition stabile Rh(III)-Komplexe gebildet werden.^[64]

Die Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**) erfolgt im NMR-Rohr durch 24-stündige Bestrahlung einer C_6D_6 -Lösung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) in Gegenwart von Methyljodid (**Abbildung 2-21**). Nach Aufarbeitung wird die chirale Verbindung **15** als rotes Öl in 98 % Ausbeute isoliert und mittels ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert.^[13k, 65]

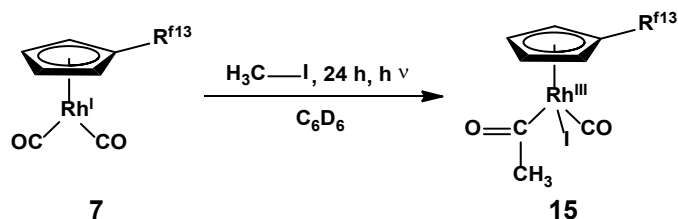


Abbildung 2-21 Synthese der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**).

In Anlehnung an GRAHAM und RHEINGOLD kann die Bildung von **15** durch oxidative Addition von Methyljodid am Rh(I)-Zentrum erklärt werden (**Abbildung 2-22**).^[66] Unter formalem Oxidationszustandswechsel von Rh(I) zu Rh(III) wird Methyljodid nukleophil am Kohlenstoffatom angegriffen. Die ionische Rhodiumspezies reagiert unter Koordination des Iodids und migratorischer Insertion zum acetylischen Produktkomplex **15** weiter.^[67]

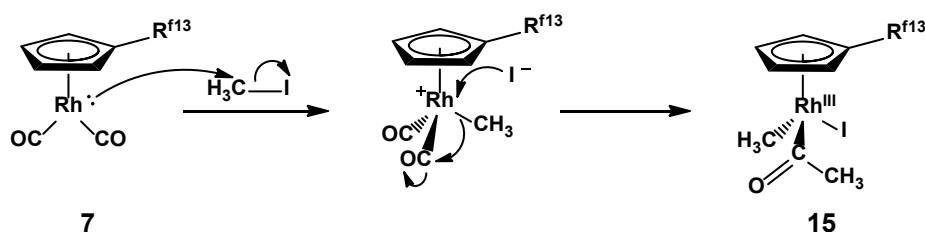


Abbildung 2-22 Oxidative Addition von MeI am Metallzentrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) unter Bildung von Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**).

Aufgrund der Chiralität am Rh(III)-Zentrum werden im ^1H -NMR-Spektrum vier einzelne Signale für die chemisch inäquivalenten Cyclopentadienylprotonen erwartet. Der Charakter der Ringprotonen von **15** führt zur Bildung zweier unterschiedlicher Multiplettsignale bei $\delta = 4.57$ und 4.15 ppm (**Abbildung 2-23**). Die Protonen H(2)/H(5) (bzw. H(3)/H(4)) der Enantiomerenmischung **15** liefern Multiplettsignale mit Dacheffekt aufgrund überlagerter H-H-Kopplungen.^[52-53]

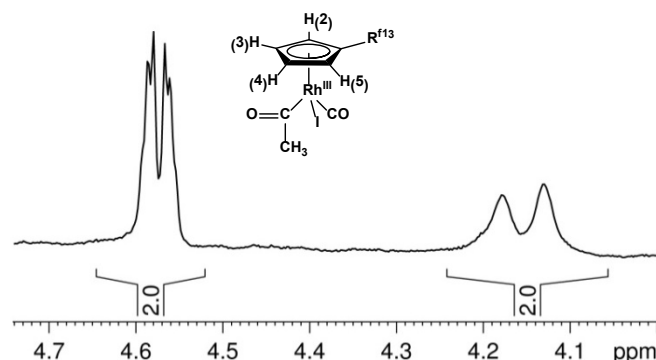


Abbildung 2-23 Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums vom chiralen Rh(III)-Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**) im Bereich der Cyclopentadienyl-Ringprotonen.

Weiter im Hochfeld verursacht die acetylsche CH_3 -Gruppe ein Multiplettsignal bei $\delta = 2.94$ ppm. Die typischen Multiplettsignale der Ethylenspacereinheit sind bei $\delta = 2.45$ und 1.88 ppm zu finden. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert die charakteristischen sechs Signalsätze für fünf CF_2 -Gruppen und eine CF_3 -Gruppe. Im Vergleich zum Spektrum von Verbindung **7** sind die Signale nur marginal verschoben. Das IR-Spektrum von **15** im Festkörper liefert bei $\tilde{\nu} = 2072\text{ cm}^{-1}$ eine Streckschwingungsbande, welche dem terminal gebundenen CO-Liganden zugeordnet werden kann (**Abbildung 2-24**).

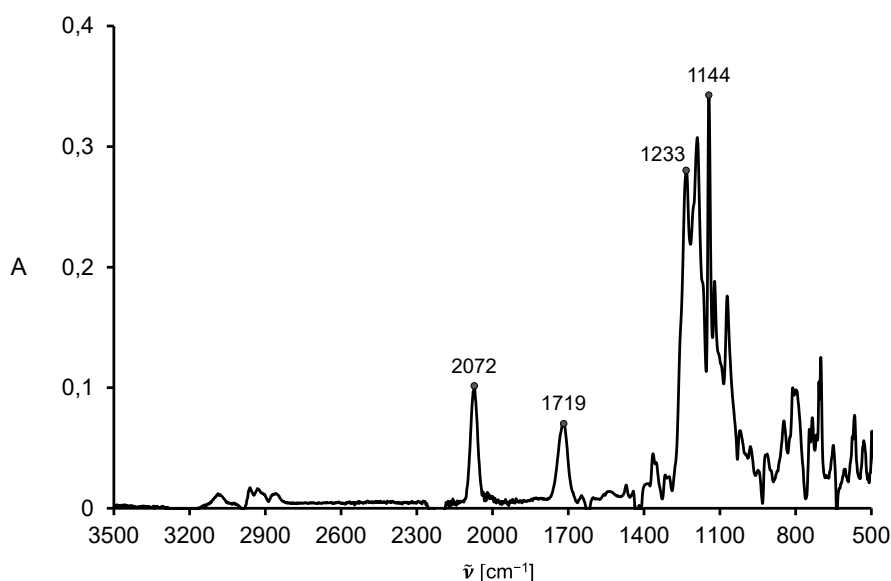


Abbildung 2-24 IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**) im Festkörper.

Die C–O-Streckschwingung der Acetylgruppe erzeugt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1719\text{ cm}^{-1}$ und ist mit der Bandenlage der analogen Verbindung $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{COMe})(\text{I})(\text{CO})]$ vergleichbar.^[68] Die Schwingungsbanden der CF-Gruppen sind bei niedrigeren Wellenzahlen im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1233 - 1144\text{ cm}^{-1}$ zu detektieren.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**) in C_6D_6 wird eine Carbonsäure erhalten. Diese erzeugt im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Signal im tiefen Feld bei $\delta = 11.05$ ppm. Zusätzlich wird ein breites Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.93$ ppm beobachtet. Die Integration beider Signale ergibt ein Verhältnis von 1 : 3. Es kann vermutet werden, dass es sich hierbei um Essigsäure (CH_3COOH) handelt. Im GC/MS-Spektrum konnte dessen Anwesenheit aufgrund von Überlagerungen nicht beobachtet werden. Die Bildung von geringen Mengen Essigsäure kann auf die Anwesenheit von Spuren an Wasser hindeuten. Dieses könnte mit einem aus $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**) abgespaltenen Acetyliodid reagieren und die entsprechende Carbonsäure bilden (**Abbildung 2-25**).

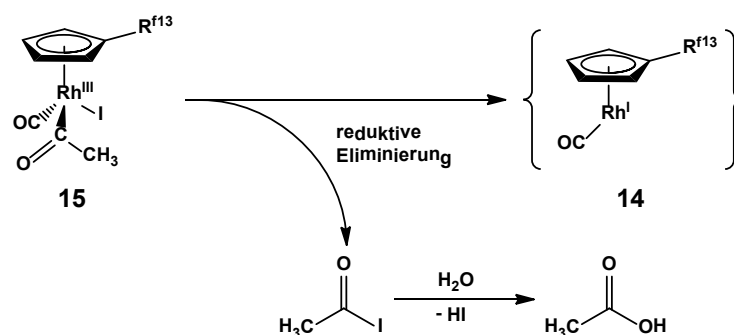


Abbildung 2-25 Möglicher Zersetzungsmechanismus bei Anwesenheit von Wasser.

Das 1996 durch den CativaprozessTM abgelöste Monsantoverfahren^[69] zur großtechnischen Essigsäureherstellung (>500 kt/Jahr) durchläuft einen ähnlichen Schritt der reduktiven Eliminierung.^[7a] Im Monsantoverfahren wird unter Abspaltung von MeCOI aus $[\text{Rh}(\text{COMe})\text{I}_3(\text{CO})_2]^-$ der katalytisch wirkende Rhodiumkomplex $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ generiert, welcher wiederum Methyljodid oxidativ addiert und anwesendes Kohlenstoffmonoxid migratorisch in die Rh-CH_3 -Bindung insertieren kann. Das aus **15** generierte 16-VE-Intermediat **12** könnte unter Koordination eines weiteren Moleküls CO und oxidativer Addition von Methyljodid auf ähnliche Weise weiterreagieren. Bei Anwesenheit eines Überdruckes an CO(g) und Bestrahlung von **15** in C_6D_6 kann lediglich die Bildung unlöslicher brauner Zersetzungsprodukte beobachtet werden, deren Charakterisierung nicht weiter verfolgt wurde. Entgegen der Vermutung wird bei gezieltem Umsatz von **15** in Anwesenheit von H_2O sowohl unter Bestrahlung als auch bei 60°C keine Bildung einer Carbonsäure beobachtet. Möglicherweise führt ein Konzentrationsüberschuss an H_2O zur Bildung unbekannter, nicht löslicher Nebenprodukte und lediglich in Anwesenheit von Spuren zur Generierung der

Carbonsäure. Eine intramolekulare Zersetzung durch den Austausch von Atomen im Cyclopentadienylring wird ausgeschlossen, da entsprechende Zersetzungsprodukte nicht beobachtet werden können.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit primären Silanen unter Aktivierung der Si–H-Bindung

Eine Möglichkeit stabile Rh(III)-Hydridspezies mit fluoriertem Cyclopentadienylliganden zu erhalten, kann in der Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit einfachen Silanen HSiR_3 bestehen.^[70]

Der Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) ist in der Lage unter photolytischen Bedingungen mit primären Silanen HSiR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$) in C_6D_6 unter Bildung des entsprechenden Rhodiumhydridosilylkomplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{SiR}_3)(\text{H})(\text{CO})]$ (**16**: $\text{R} = \text{Ph}$ und **17**: $\text{R} = t\text{Bu}$) zu reagieren (**Abbildung 2-26**). Bei beiden Reaktionen können die Resonanzsignale für die Hydridoliganden im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden.^[71] Trotz des Einsatzes eines Überschusses an HSiR_3 und zweitägiger Bestrahlung ist kein vollständiger Umsatz zu **16** bzw. **17** feststellbar. Die Löslichkeit beider Komplexe in PFMC ist mäßig. Die Charakterisierung erfolgte in C_6D_6 .

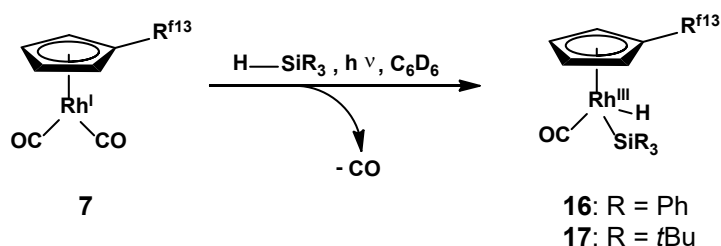


Abbildung 2-26 Aktivierung der Si–H-Bindung unter Bildung entsprechender Rh(III)-Hydride $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{SiR}_3)(\text{H})(\text{CO})]$ (**16**, **17**).

Die Signale der Silyl-gebundenen Phenylliganden von Komplex **16** können im tiefen Feld zwischen $\delta = 7.76 - 7.18$ ppm mit komplexem Aufspaltungsmuster nachgewiesen werden. Die vier inäquivalenten Protonen des Cyclopentadienylringes bilden insgesamt drei Multiplettsignale bei $\delta = 4.73, 4.67$ und 4.58 ppm mit einem Integralverhältnis von $1 : 2 : 1$. Die Multiplettsignale der CH_2 -Gruppen der Ethylenspacereinheit liegen im zu erwartenden Bereich bei $\delta = 2.05$ und 1.83 ppm. Ein Dublettsignal bei $\delta = -10.97$ ppm

mit einer $^1J_{\text{H,Rh}}$ -Kopplung von 32.2 Hz wird vom hydridischen Kern mit typisch starker Abschirmung durch eine dichte Elektronenhülle im Hochfeldbereich verursacht.

Verbindung **17** ist nicht isolierbar. Die Resonanz des Hydridkerns bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -11.92$ ppm und einer Dublettaufspaltung von $^1J_{\text{H,Rh}} = 31.4$ Hz ist im Reaktionsgemisch dennoch deutlich auszumachen. Im Vergleich zu **16** ist das Signal des Hydridkerns von **17** etwas stärker in Richtung Hochfeld verschoben und folglich etwas stärker abgeschirmt gegenüber dem äußeren magnetischen Feld. Im Bereich von $\delta = 5.05 - 4.80$ ppm ergeben die vier inäquivalenten Ringprotonen des Cyclopentadienylfragmentes zwei triplettartige Signale und ein Multiplettsignal im Verhältnis 1 : 1 : 2. Die zum Cyclopentadienylring benachbarte Methylengruppe verursacht bei $\delta = 2.35$ ppm ein Signal mit charakteristischer Multiplettaufspaltung; die zweite Methylengruppe ist aufgrund von Überlagerungen nicht zuordnungsfähig. Bei $\delta = 1.09$ ppm verursachen neun Methylgruppen ein Singulettsignal. Aufgrund der Anwesenheit nicht umgesetzter Edukte ist eine Integration der Signale nicht möglich.

Der Hydridosilylrhodium(III)-Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**) ist durch 16-stündiges Rühren einer Benzollösung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und HSiEt_3 bei 70 °C zugänglich (**Abbildung 2-27**).

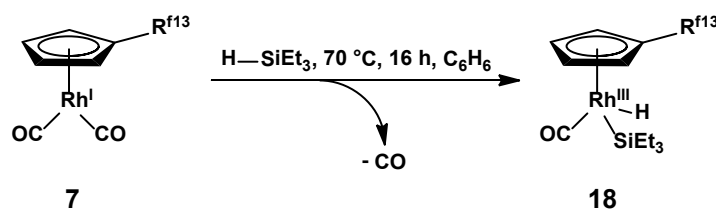


Abbildung 2-27 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**) unter Aktivierung der Si-H-Bindung von HSiEt_3 .

Verbindung **18** wird mit einer Ausbeute von 93 % erhalten und kann mittels IR-, ^1H -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Im IR-Spektrum von **18** im Festkörper kann eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2005\text{ cm}^{-1}$ der C–O-Streckschwingung zugeordnet werden.^[18b, 58a, 72] Die Banden der C–F-Schwingungen sind im typischen Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1236 - 1145\text{ cm}^{-1}$ zu finden. Die Protonen des Cyclopentadienylfragmentes verursachen im ^1H -NMR-Spektrum von **18** in C_6D_6 insgesamt drei Signale bei den chemischen Verschiebungen $\delta = 4.89, 4.76$ und 4.70 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 1. Die Methylengruppen bilden typische Multiplettsignale bei $\delta = 2.30$ und 2.04 ppm. Ein Triplettsignal bei $\delta = 1.07$ ppm mit der Kopplungskonstante

$^3J_{\text{H,H}} = 7.7 \text{ Hz}$ wird von den drei Methylgruppen der Ethylreste am Siliziumatom verursacht. Die drei Methylengruppen derselben Ethylreste geben ein Multiplettsignal bei $\delta = 0.83 \text{ ppm}$.^[18b] Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -12.06 \text{ ppm}$ wird das Resonanzsignal des Rhodium-gebundenen Wasserstoffatoms beobachtet.^[58a] Die Kopplung zum Rhodiumkern beträgt $^1J_{\text{H,Rh}} = 34.3 \text{ Hz}$ und liegt damit im typischen Bereich von Rh-H-Kernkopplungen.^[73] Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden sechs Signale im Verhältnis 3:2:2:2:2:2 erzeugt. Die endständige CF_3 -Gruppe bildet ein charakteristisches Signal eines Triplett von Triplett im tiefen Feld bei $\delta = -81.2 \text{ ppm}$ und besitzt die typischen F-F-Spinnkopplungen von $^4J_{\text{F,F}} = 10 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{F,F}} = 3 \text{ Hz}$.^[55] Die CF_2 -Gruppen erzeugen je ein Multiplettsignal bei $\delta = -114.3, -122.1, -123.1, -123.6$ und -126.4 ppm . Die Signale des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums lassen sich mit Hilfe der zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Experimente zuordnen. Mit einer charakteristischen Kopplung zwischen dem ^{13}C - und ^{103}Rh -Kern von $^1J_{\text{C,Rh}} = 80 \text{ Hz}$ wird ein Dublettsignal des CO-Liganden bei $\delta = 191.7 \text{ ppm}$ beobachtet.^[58a] Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 112.3 \text{ ppm}$ der ^{13}C -Domäne wird im H,C-HMBC -Spektrum ein Crosspeak des quartären C-Atoms im Signal des Cp-Fragments erzeugt; es besitzt eine Dublettaufspaltung aufgrund einer Kopplung zum Rh(III)-Zentrum von $^1J_{\text{C,Rh}} = 2 \text{ Hz}$. Die vier chemisch nicht äquivalenten CH-Gruppen des Cp-Ringes liefern jeweils ein Dublettsignal mit $^1J_{\text{C,Rh}} \approx 2 - 3 \text{ Hz}$ bei den chemischen Verschiebung von $\delta = 90.7, 87.8, 87.5$ und 86.7 ppm . Die Methylengruppe nahe der Fluorkette ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 34.7 \text{ ppm}$ als Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{C,F}} = 22 \text{ Hz}$ auszumachen. Bei $\delta = 18.4 \text{ ppm}$ ist das Triplett der zum Cp-Ring benachbarten CH_2 -Einheit mit $^3J_{\text{C,F}} = 5 \text{ Hz}$ detektierbar. Die drei Methylgruppen der Reste des Siliziumliganden erzeugen ein Signal bei $\delta = 12.9 \text{ ppm}$; die Methylengruppen bei $\delta = 9.3 \text{ ppm}$.

In einem weiteren Experiment konnte $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**) durch eine Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und HSiEt_3 bei Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von 16 Stunden mit einer Ausbeute von 30 % erhalten werden. Unter Bestrahlung derselben Reaktionslösung in C_6D_6 wird nach acht Stunden die Bildung eines weiteren Hydridsignals bei $\delta = -14.15 \text{ ppm}$ mit einer Kopplung von $^1J_{\text{H,Rh}} = 38.43 \text{ Hz}$ beobachtet. Im Vergleich zu bekannten Verbindungen handelt es sich hierbei vermutlich

um die Di(hydridosilyl)rhodium(V)-Spezies $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2]$ (**19**) in der ein zweites HSiEt_3 -Molekül oxidativ addiert vorliegt (**Abbildung 2-28**).^[71g, 73]

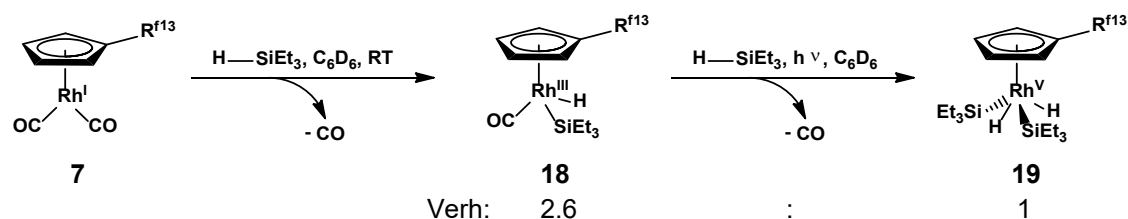


Abbildung 2-28 Schrittweise Reaktion von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit HSiEt_3 unter Bildung der Hydridosilylverbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**) und der Di(hydridosilyl)-Spezies $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2]$ (**19**) nach zusätzlicher Bestrahlung.

Die Mono- und Dihydridoverbindung **18** und **19** liegen in einem Verhältnis von 2.6 : 1 vor. Das Resonanzsignal im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.42$ ppm wird von Verbindung **19** verursacht. Im Bereich der charakteristischen Lage der Silizium-gebundenen Ethylenreste kann keine Zuordnung getroffen werden, da die Signale von Verbindung **19** überlagert werden.^[58a]

Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und der zweifachen molaren Menge an HSiEt_3 führt nach zweitägiger Bestrahlung zu einem Produktgemisch aus Verbindung **7**, **18** und **19** im Verhältnis 8 : 1.4 : 1. Es wird vermutet, dass ein Gleichgewicht sowohl zwischen **7** und **18** als auch zwischen **18** und **19** vorliegt, da nach der Bestrahlung eines weiteren Tages keine Veränderung der Produktverhältnisse beobachtet werden kann (**Abbildung 2-29**).

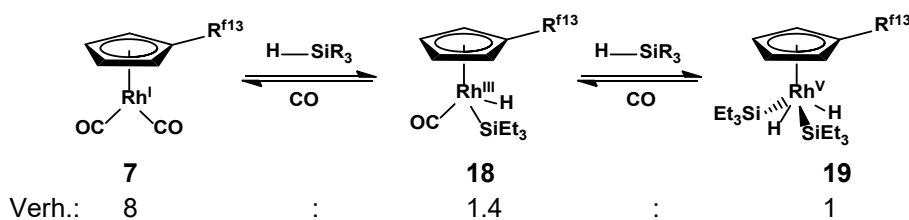


Abbildung 2-29 Produktverhältnisse nach zweitägiger Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) in Anwesenheit von 2 Äq. HSiEt_3 .

Aufgrund der Tatsache, dass ein zweites Molekül HSiEt_3 durch photolytische Abstraktion des CO-Liganden und oxidative Addition am Rh-Zentrum gebunden werden kann, wird angenommen, dass unter Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**) ebenfalls eine Reaktivität gegenüber C-H-Bindungen bestehen könnte.^[74] Der Versuch die Rh(III)-Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{SiEt}_3)(\text{H})(\text{CO})]$ (**18**) mit Cyclohexan

photolytisch umzusetzen, führt wider Erwarten nicht zur C–H-Aktivierung oder Silylierung des Substrates (**Abbildung 2-30**).

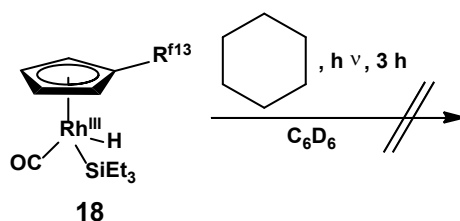


Abbildung 2-30 Versuch der Aktivierung von Cyclohexan unter photolytischen Bedingungen und der Verwendung von Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**), gelöst in C_6D_6 .

Es ist denkbar, dass eine mögliche Aktivierung einer C–H-Bindung durch sterische Einflüsse am Rh-Zentrum verhindert wird. Eine langsame Zersetzung des hydridischen Komplexes **18** ist im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten, da das charakteristische Rh–H-Signal bei $\delta = -12.06$ ppm nach dreistündiger Bestrahlung an Intensität verliert. Im IR-Spektrum der eingedampften Reaktionslösung kann die Anwesenheit einer neuen starken Bande bei $\tilde{\nu} = 1798\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Diese wird dem dinuklearen Komplex $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})_2]$ (**14**) zugeordnet. Die mögliche Zersetzungsreaktion von Verbindung **18** unter den gegebenen Bedingungen ist in **Abbildung 2-31** gezeigt. Demnach wird vermutlich die 16 VE-Spezies $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})\}$ (**12**) durch reduktive Eliminierung eines HSiEt_3 -Moleküls gebildet, welche zu dinuklearen Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\mu\text{-CO})_2]$ (**14**) weiter reagiert. Im ^1H -NMR-Spektrum kann die Bildung geringer nichtstöchiometrischer Mengen von HSiEt_3 beobachtet werden.

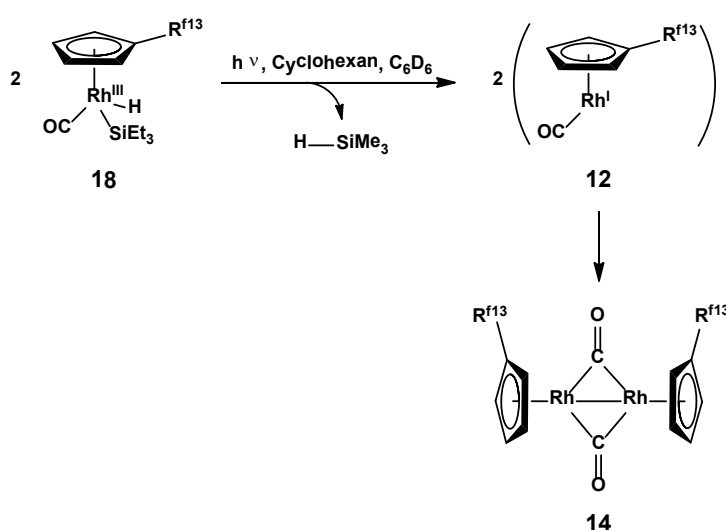


Abbildung 2-31 Mögliche Zersetzungsreaktion von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**) unter photolytischen Bedingungen.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Rh-SiR₃-Komplexe **16**, **17** und **18** in PFMC wurde von weiteren Reaktionsstudien abgesehen, da sie für homogenkatalytische Reaktionsversuche im perfluorierten Lösungsmittel ungeeignet zu sein scheinen.

2.2.1.2 Eigenschaften von $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})(\text{CO})_2]$ (**8**: M = Rh, **10**: M = Ir)

Die Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})(\text{CO})_2]$ (**8**) und $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})(\text{CO})_2]$ (**10**) werden gemeinsam in einem Kapitel behandelt, da sie den gleichen fluorierten Cyclopentadienylliganden besitzen.

Die gegenüber $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) erhöhte Anzahl der CF₂-Gruppen im Ponytail von Verbindung **8** und **10**, ist im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum deutlich zu beobachten. Sieben charakteristische Signale mit einem Integralverhältnis von 3:2:2:4:2:2:2 können jeweils ausgemacht werden. Im Spektrum von Verbindung **8** ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -81.3$ ppm zu einem Triplet von Triplets mit den typischen Kopplungen von $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz und $^3J_{\text{F,F}} = 2$ Hz aufgespalten und der endständigen CF₃-Gruppe des Ponytails zuzuordnen.^[55] Weiterhin wird ein Signal bei $\delta = -114.2$ ppm von der am Ethylenspacer gebundenen CF₂-Gruppe verursacht. Die fünf CF₂-Signale bei $\delta = -122.1, -122.9, -123.0, -123.6$ und -126.4 ppm können keiner bestimmten Position in der fluorierten Kette zugeschrieben werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -122.9$ ppm wird gemeinsam von zwei CF₂-Gruppen verursacht und entspricht daher vier Fluoratomen. Im Spektrum von Verbindung **10** ist das Signal der CF₃-Gruppe bei $\delta = -81.2$ ppm zu beobachten. Es besitzt eine Triplettaufspaltung von $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, welche durch eine skalare Kopplung zur übernächsten CF₂-Einheit verursacht wird.^[55] Die kleinere $^3J_{\text{F,F}}$ -Kopplungskonstante kann aufgrund schlechter Signalaufspaltung nicht bestimmt werden. Die restlichen Signale sind bei vergleichbaren Verschiebungen wie die Signale der analogen Rhodiumverbindung **8** zu finden.

Im aufgenommenen LIFDI-Massenspektrum von **10** wird der Molekülpeak bei $m/z = 759.7$ beobachtet und durch Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Isotopenmuster für C₁₇H₈F₁₇O₂Ir Verbindung **10** zugeordnet.

Durch langsames Abdampfen einer C_6D_6 -Lösung von **10** konnten Kristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Aufgrund minderer Kristallqualität können die erhaltenen Reflexe lediglich isotrop gelöst werden. Starke Fehlordnungen in der langen fluorierten Seitenkette machen eine anisotrope Verfeinerung unmöglich. Die aus den Beugungsdaten gelöste Struktur für **10** ist in **Abbildung 2-32** gezeigt.

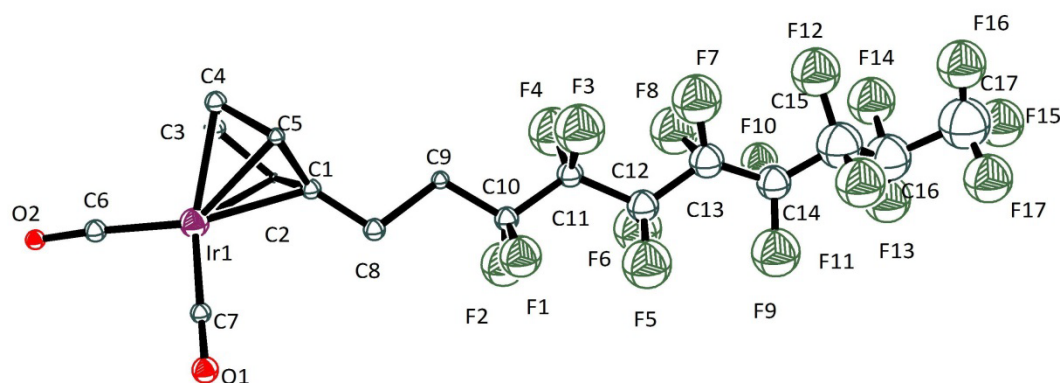


Abbildung 2-32 ORTEP-Darstellung der isotrop verfeinerten Molekülstruktur von $[Ir(\eta^5-C_5H_4R^{f17})(CO)_2]$ (**10**) im Festkörper. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Das Iridium(I)-Zentrum wird von zwei neutralen, terminal gebundenen Carbonylliganden und dem η^5 -gebundenen anionischen, aromatischen *1H,1H,2H,2H*-Perfluorodecacyclopentadienylligand koordiniert. Die fluorierte Kette scheint vollständig intakt zu sein und befindet sich in C1-Position des Cyclopentadienyl-Ringes. Über Bindungslängen im Molekül kann keine Aussage getroffen werden, da die erhaltenen Kristalldaten dafür nicht geeignet sind. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind keine vergleichbaren Kristalldaten des analogen Iridiumkomplexes $[Ir(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(CO)_2]$ (**1**) oder anderer Analoga bekannt.

Verbindung **10** ist relativ stabil in Lösung und bei Trocknungsvorgängen im Vakuum, da keine Bildung von dinuklearen Komplexspezies beobachtet werden kann. Der analoge Rhodiumkomplex $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f17})(CO)_2]$ (**8**) weist hingegen die gleiche Instabilität wie Verbindung $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(CO)_2]$ (**7**) und $[RhCp(CO)_2]$ (**11**) auf und neigt daher zur Di- und Trinuklearisierung bei Lagerung in Lösung bei Raumtemperatur. Unter Freisetzung von CO(g) wird nach 24 Stunden ein 1:10-Gemisch der dinuklearen Spezies $[Rh_2(\eta^5-C_5H_4R^{f17})_2(\mu-CO)(CO)_2]$ (**21**) und **8** 1H -NMR-spektroskopisch beobachtet (**Abbildung 2-33**). Analog zu $\{Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(CO)\}$ (**12**) wird die Bildung des 16 VE-Intermediates $\{Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f17})(CO)\}$ (**20**) vermutet.^[51d, 51f, 57a-f]

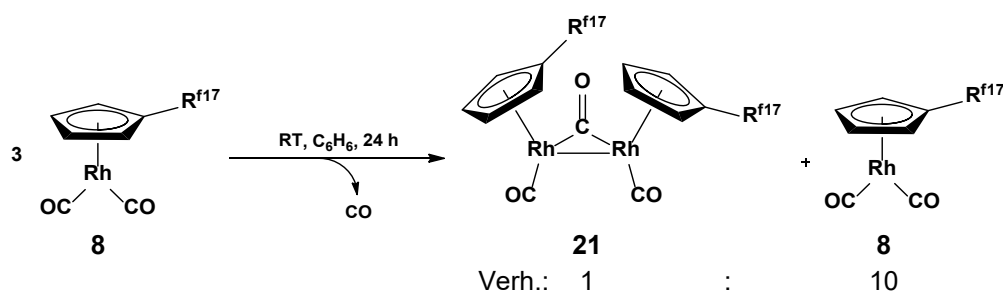


Abbildung 2-33 Bildung der dinuklearen Verbindung $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**21**).

Der dinukleare Komplex **21** liefert im ^1H -NMR-Spektrum die zu erwartenden Signale der zwei fluorierten Cyclopentadienylliganden. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.02$ und 4.82 ppm verursachen die Ringprotonen die charakteristischen triplettartigen Signale mit einer scheinbaren Kopplung von je $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz (Vgl. **Kap. 2.2.1**).^[52-53] Das Multiplettsignal der zum Cyclopentadienylfragment benachbarten CH_2 -Gruppe befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.36$ ppm. Das Signal der zweiten CH_2 -Gruppe, welche direkt an die fluorierte Kette bindet, ist nicht zu beobachten, da es vermutlich vom CH_2 -Signal der mononuklearen Verbindung **8** überlagert wird. Im IR-Spektrum wird die symmetrische Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 2026 \text{ cm}^{-1}$ von den terminal gebundenen CO-Liganden verursacht (**Abbildung 2-34**). Sie ist, wie auch die asymmetrische C–O-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1952 \text{ cm}^{-1}$, als eine Schulter der intensiveren Banden von Komplex **8** wahrnehmbar. Die breite, schwache Bande bei $\tilde{\nu} = 1828 \text{ cm}^{-1}$ ist der $\mu\text{-C–O}$ -Streckschwingung von **21** zuzuordnen. Die Schwingungsbanden der CF-Gruppen von **21** können unter den C–F-Banden der mononuklearen Verbindung **8** zwischen $\tilde{\nu} = 1240 - 1145 \text{ cm}^{-1}$ vermutet werden.

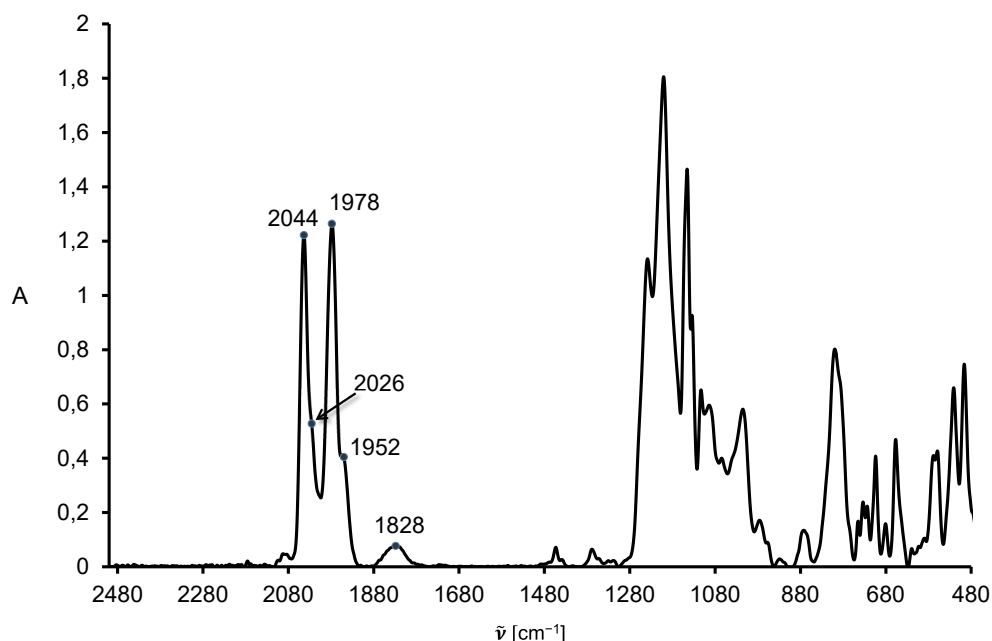


Abbildung 2-34 IR-Spektrum eines Gemisches von $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**21**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**8**) im Verhältnis von 1 : 10.

Bei Lagerung über mindestens vier Wochen und unter Freisetzung von $\text{CO}(\text{g})$, bildet sich aus der oben beschriebenen Mischung von **8** und **21** der trinukleare Komplex $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})]$ (**22**) (**Abbildung 2-35**).

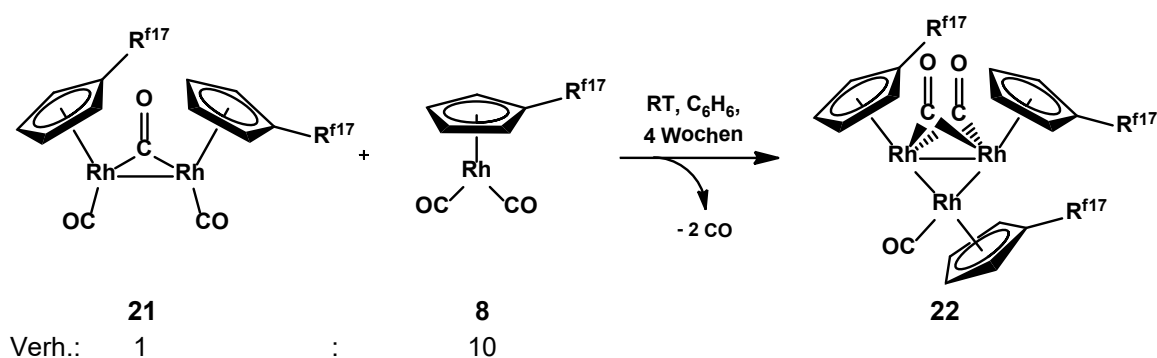


Abbildung 2-35 Bildung des trinuklearen Rh_3 -Clusterverbindung $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})]$ (**22**).

Im IR-Spektrum können für den Metall-Carbonylcluster **22** im Festkörper zwei starke C–O-Banden bei $\tilde{\nu} = 1949$ und 1743 cm^{-1} beobachtet werden (**Abbildung 2-36**). Vergleichbares konnte von der Gruppe um SHAPLEY am analogen unfluorierten Rhodiumkomplex $[\text{Rh}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CO})_2\text{RhCp}(\text{CO})]$ beschrieben werden.^[57b] Die C–F-Banden von **22** sind zwischen den Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1241 - 1149 \text{ cm}^{-1}$ zu finden und damit im charakteristischen Bereich.

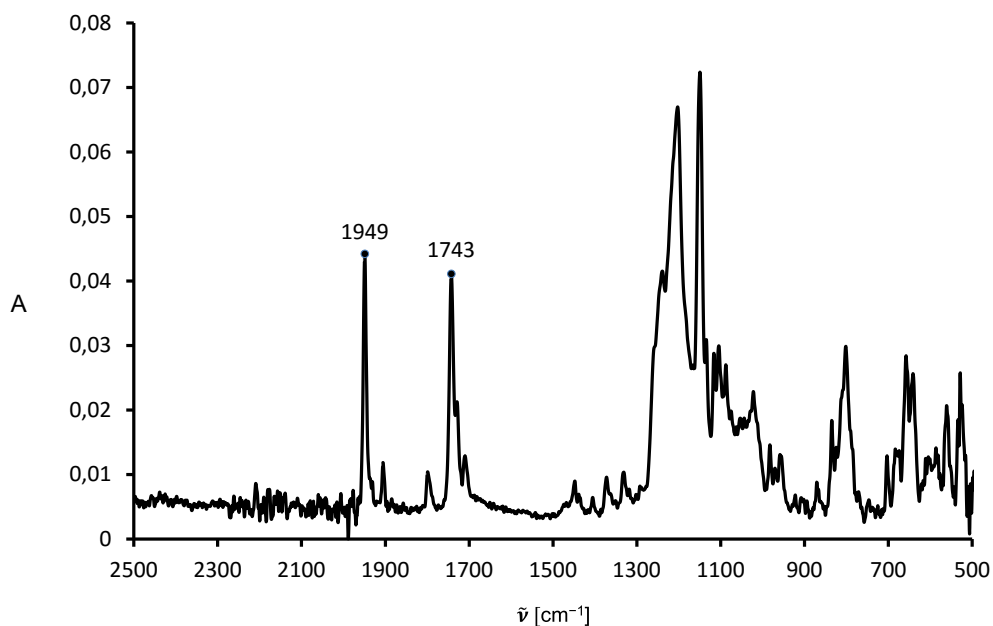


Abbildung 2-36 IR-Spektrum der fluorierten Rh_3 -Clusterverbindung $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{-Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})(\text{CO})]$ (**22**).

Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des fluorierten Rh_3 -Carbonylclusters **22** konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten C_6D_6 -Lösung in Form von braunen Nadeln erhalten werden. Die Molekülstruktur von **22** ist in **Abbildung 2-37** dargestellt; ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 2-2** gezeigt.

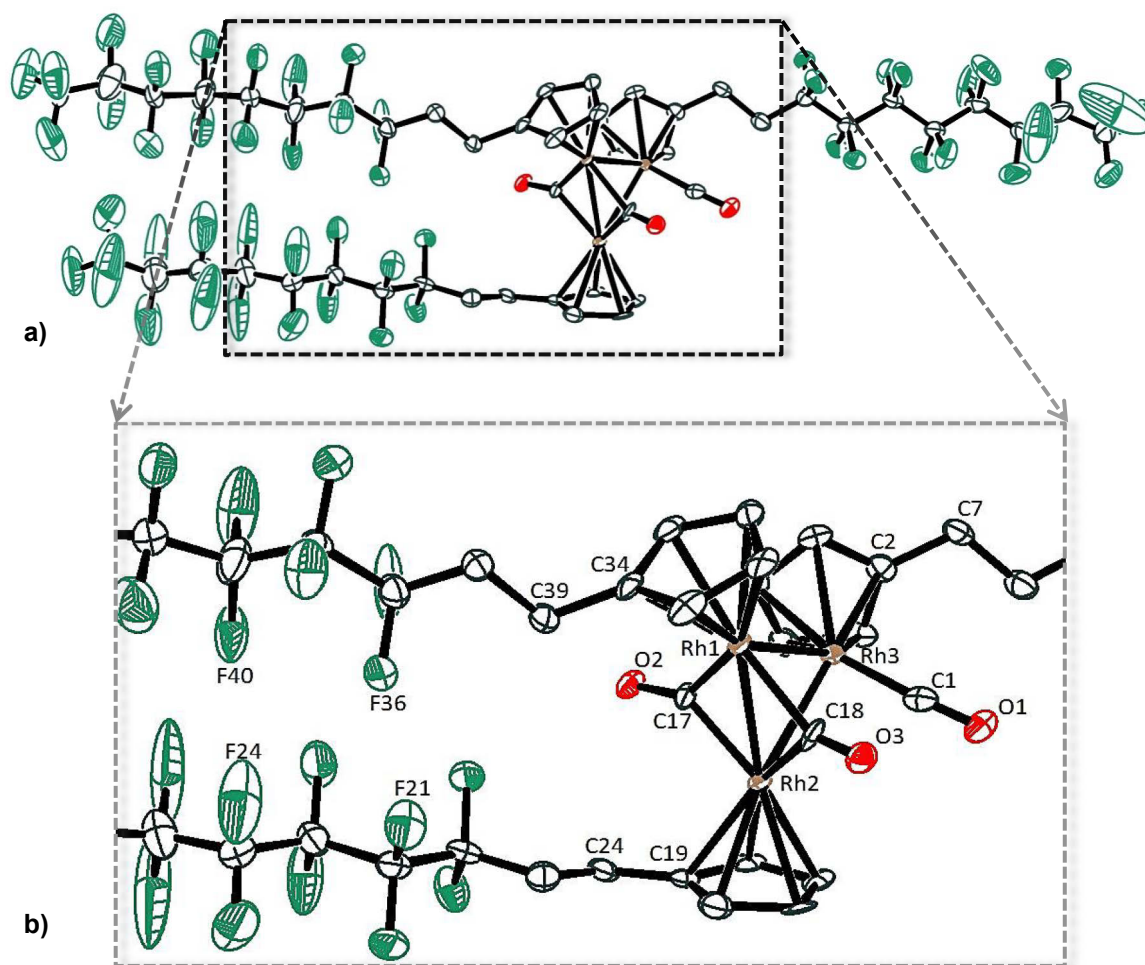


Abbildung 2-37 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Rh₃-Clusters [Rh₂(η^5 -C₅H₄R^{fl7})₂(μ -CO)₂-Rh(η^5 -C₅H₄R^{fl7})(CO)] (**22**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. **a)** vollständige Molekülstruktur von **22**, **b)** Vergrößerung eines Ausschnitts.

Die drei Rhodiumatome bilden im Rh₃-Cluster ein ungleichmäßiges Dreieck, wobei der Innenwinkel Rh1–Rh3–Rh2 mit 58.05(3)° geringfügig kleiner ist als die Winkel Rh2–Rh1–Rh3 mit 60.87(3)° und Rh1–Rh2–Rh3 mit 61.08(3)°. Bestätigend zu den oben beschriebenen IR-Daten von **22** ist der CO-Ligand am Rh3-Zentrum terminal gebunden. Wird der Cyclopentadienylring am Rh3-Atom näherungsweise als einzähniger Ligand mit einem berechneten Centroid Ct3 betrachtet, so ist das Rhodiumzentrum Rh3 verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Tabelle 2-2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})]$ (**22**). Raumgruppe $P\bar{1}$.

Bindungslängen [Å]			
Rh1–Ct1 ^a	1.883(5)	Rh1–Rh2	2.6335(10)
Rh1–C17	1.998(9)	Rh1–Rh3	2.7164(10)
Rh2–Ct2 ^a	1.896(5)	Rh2–Rh3	2.7109(10)
Rh2–C17	1.960(8)	O1–C1	1.156(12)
Rh2–C18	2.015(10)	O2–C17	1.174(11)
Rh3–Ct3 ^a	1.897(5)	O3–C18	1.178(11)
Rh3–C1	1.832(10)		
Bindungswinkel [°]			
Rh1–Rh3–Rh2	58.05(3)	C17–Rh1–Rh3	68.9(2)
Rh3–Rh1–Rh2	60.87(3)	Ct1 ^a –C34–C39	178.64 ^b
Rh1–Rh2–Rh3	61.08(3)	Ct2 ^a –C19–C24	177.81 ^b
Rh1–C18–Rh2	83.2(3)	Ct3 ^a –C2–C7	173.75 ^b
Rh1–C17–Rh2	83.4(3)	Ct3 ^a –Rh3–C1	131.81 ^b
C18–Rh1–Rh3	77.0(3)	Ct4 ^c –Rh3–C1	91.47 ^b
C18–Rh2–Rh3	76.2(3)	Ct4 ^c –Rh3–Ct3 ^a	136.53 ^b
C17–Rh2–Rh3	69.4(3)		

^a Ct = Centroid des Cp-Fragmentes, ^b berechnet mit ORTEP, ^c Zentrum der Bindung zwischen Rh1 und Rh2.

Wie zu erwarten, sind alle perfluorierten Ketten helikal verdreht.^[22, 75] Die Torsionswinkel zweier β -ständiger F-Atome innerhalb einer fluorierten Kette von 20 - 30 ° weichen teilweise erheblich vom erwarteten mittleren Winkel von ~17 ° ab (siehe Seite 7, **Abbildung 1-5**). Hierfür können Packungseffekte im Kristallgitter verantwortlich sein. Die zwei fluorierten Seitenketten der Cyclopentadienylfragmente am Rh2- und Rh3-Atom sind in räumlicher Nähe zueinander ausgerichtet. Sie besitzen intramolekulare F...F-Atomabstände von $d = 2.76(1)$ Å (F21...F36) und $d = 2.75(2)$ Å (F24...F40). Ähnlich kurze F...F-Abstände sind intermolekular zwischen den freistehenden fluorierten Ketten zu einem benachbarten symmetrieäquivalenten Rh₃-Cluster im Kristallgitter von **22** zu beobachten. Hier kommt es zu F...F-Kontakten mit geringerem Abstand als die Summe der van-der-Waals-Radien von Fluoratomen. Der geringste Abstand wird mit $d = 2.656(18)$ Å bestimmt. Es ist zu beachten, dass bis dahin einzig die Arbeitsgruppe um

ČERMÁK eine Kristallstruktur des Rh(I)-Komplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{CO})_2]$ mit einem fluorierten Tetramethylcyclopentadienylligand veröffentlichte.^[76]

Das ^1H -NMR-Spektrum von **22** in $\text{THF-}d_8$ zeigt zwei unterschiedliche Signalsätze im Bereich der charakteristischen Lage der Cyclopentadienylringprotonen. Bei den chemischen Verschiebungen von $\delta = 5.66$ und 5.48 ppm sowie bei $\delta = 5.59$ und 5.40 ppm sind Signale zu beobachten, welche zueinander in einem Verhältnis von 1 : 2 integriert werden können (**Abbildung 2-38**). Dies spiegelt die Daten im Festkörper wider, wonach der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7}$ -Ligand am Rh3 inäquivalent gegenüber den übrigen zwei Liganden am Rh1 und Rh2 ist. Die CH_2 -Signale hingegen fallen zu breiten Multiplettsignalen bei $\delta = 2.65 - 2.59$ und $2.54 - 2.42$ ppm zusammen.

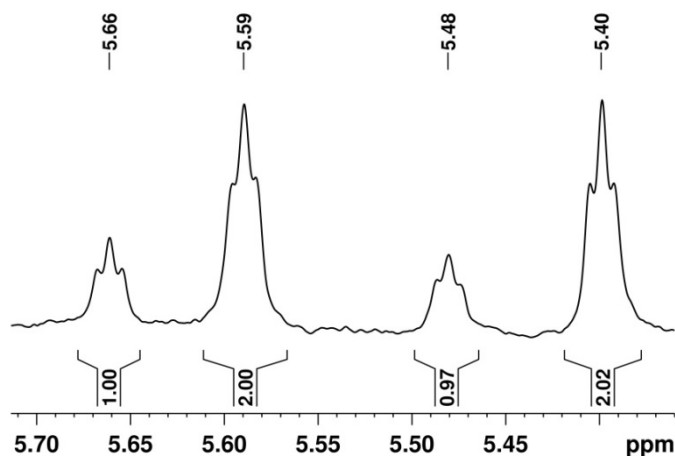


Abbildung 2-38 Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})_2(\mu\text{-CO})_2\text{-Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})]$ (**22**), gelöst in $\text{THF-}d_8$.

Im Gegensatz dazu scheinen in $\text{Toluol-}d_8$ dynamische Prozesse im Molekül zu existieren, die außerhalb der spektralen NMR-Zeitskala liegen. Selbst in NMR-Experimenten bei tiefen Temperaturen ist hier für alle Cyclopentadienylringprotonen von **22** nur ein Satz zweier triplettartiger Signale zu beobachten. Dynamische Prozesse führen vermutlich zu einem raschen intramolekularen Wechsel der Bindungsverhältnisse im Molekül, wobei die CO-Liganden zwischen terminaler und μ -verbrückender Koordination wechseln. Es ist ebenfalls denkbar, dass eine zur bekannten Verbindung $[\text{Rh}_3\text{Cp}_3(\mu\text{-CO})_3]$ analoge Koordination vorliegt.^[51f, 57a, 57b, 77] Ein einzelnes Dublettsignal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 218.9$ ppm ($^1J_{\text{C,Rh}} = 31$ Hz) von Verbindung **22** gelöst in C_6D_6 , bestätigt das Vorhandensein von drei auf der NMR-Zeitskala äquivalenten CO-Bindungen. Drei quartäre Kohlenstoffatome der

Cyclopentadienylringe erzeugen ein gemeinsames Multiplettsignal bei $\delta = 110.1$ ppm. Die restlichen vier Kohlenstoffe im Ringgerüst der drei Cyclopentadienyle resultieren in zwei Multipletts bei $\delta = 90.4$ und 90.2 ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich zwischen $\delta = 100 - 125$ ppm sind aufgrund hoher Komplexität als breites komplexes Multiplettsignal erkennbar. Ein Triplettssignal bei $\delta = 30.2$ ppm wird von den drei äquivalenten CH₂-Gruppen mit direkter Bindung zur fluorierten Seitenkette erzeugt. Das Multiplettsignal bei $\delta = 18.7$ ppm wird den Cyclopentadienyl-gebundenen CH₂-Gruppen zugeschrieben.

Das ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum von **22** in C₆D₆ ist mit dem des mononuklearen Komplexes [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f17})(CO)₂] (**8**) vergleichbar. Die Signale besitzen ebenfalls ein Integralverhältnis von 3:2:2:4:2:2:2. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -81.4$ ppm und einer Triplettaufspaltung mit $^4J_{F,F} = 10$ Hz wird durch drei äquivalente, endständige CF₃-Gruppen hervorgerufen. Die $^3J_{F,F}$ -Kopplung kann aufgrund der ungenügenden Signalaufspaltung nicht bestimmt werden. Weiterhin wird das Signal bei $\delta = -114.5$ ppm eindeutig von den am Ethylenspacer gebundenen CF₂-Gruppen verursacht. Die restlichen fünf CF₂-Signale bei $\delta = -122.9$, -122.2 , -123.1 , -123.5 und -126.6 ppm können keiner eindeutigen Position in der fluorierten Kette zugeordnet werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -122.2$ ppm wird gemeinsam von insgesamt sechs CF₂-Gruppen dreier fluorierter Ketten verursacht.

2.2.1.3 Eigenschaften von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)₂] (**9**)

Bei Verbindung [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)₂] (**9**) handelt es sich um einen literaturbekannten Komplex, welcher 1998 von HUGHES und Mitarbeitern publiziert wurde.^[27a] Die oben bereits beschriebene Synthese erfolgt analog zu den Rhodiumkomplexen [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f17/21})(CO)₂] (**7**, **8**). In dieser Arbeit wurde sowohl die Ausbeute um 20 % gesteigert als auch die Charakterisierung um NMR-Daten in C₆D₆ und LIFDI-MS-Daten erweitert. Die Reinheit von Verbindung **9** konnte über eine CHN-Analyse bestätigt werden. Die Aufreinigung von **9** unterscheidet sich geringfügig gegenüber der von **7** und **8**, aufgrund seiner veränderten Eigenschaften in Bezug auf die Löslichkeit. Beim

Abkühlen einer Pentan-Lösung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt Komplex **9** langsam aus, wohingegen die Verbindungen **7** und **8** unter den gleichen Bedingungen in Lösung bleiben.

Für ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden der Reaktionslösung zur Synthese von **9** ca. 11 mol% ^{13}CO -markierter Metallvorläufer $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(^{13}\text{CO})_2]_2$ zugefügt. Das Verhältnis der resultierenden Mischung **9**/[$\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(^{13}\text{CO})_2$] (**9'**) sollte demzufolge 9:1 betragen.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Produktmischung in C_6D_6 zeigt, im Vergleich zu den C_5H_4 -Signalen bei $\delta = 87.8$ und 86.6 ppm, ein merklich intensiveres ^{13}CO -Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 192.3$ ppm. Die theoretische Lage der ^{13}C -O-Banden kann mit Hilfe von Formel VI (siehe Anhang) zu $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 2002$ und 1938 cm^{-1} für die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung errechnet werden. Im Rahmen der durch Näherung bedingten Abweichung der berechneten Werte sind im gemessenen IR-Spektrum zwei Schultern im Bereich der C–O-Banden des unmarkierten Komplexes bei $\tilde{\nu} = 2003$ sowie 1943 cm^{-1} auszumachen (**Abbildung 2-39**).

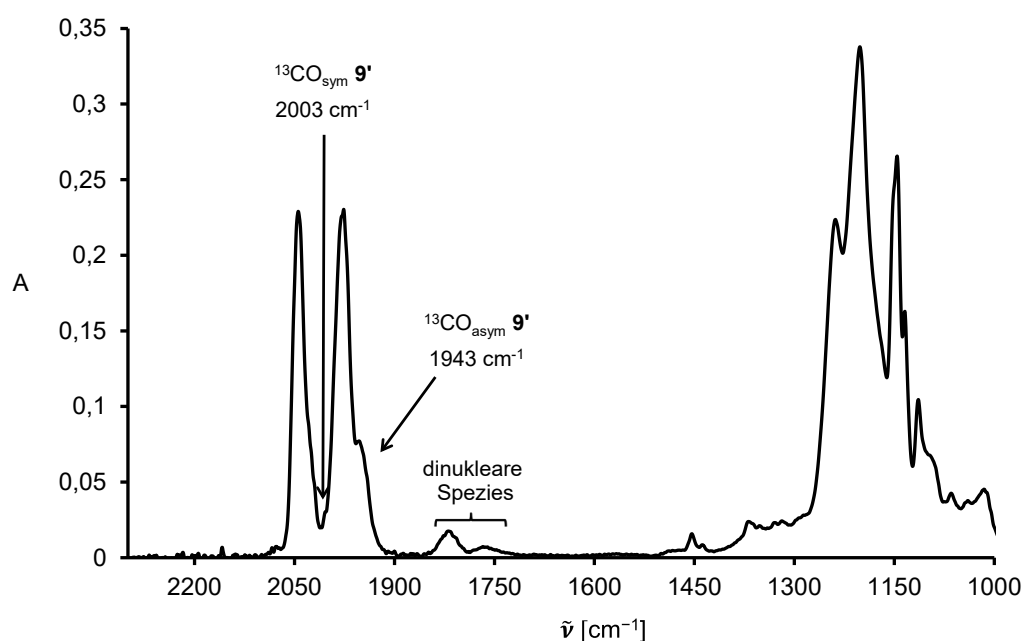


Abbildung 2-39 IR-Spektrum des Produktgemisches von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(\text{CO})_2]$ (**9**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(^{13}\text{CO})_2]$ (**9'**) in einem Verhältnis von 9 : 1 und geringen Mengen der dinuklearen Rhodiumverbindungen $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**24**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(\mu\text{-CO})_2]$ (**25**).

Analog zu Komplex **7** und **8** kommt es sowohl bei längerer Lagerung von **9** in Benzol als auch während der Aufkonzentration einer Komplexlösung auf der IR-Messeinheit zur Abspaltung von $\text{CO}(\text{g})$ und Bildung des hochreaktiven 16 VE-Intermediates

$\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})\}$ (**23**). Dies führt wiederum zur Ausbildung der zweikernigen Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**24**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\mu\text{-CO})]_2$ (**25**) mit Schultern bei $\tilde{\nu} = 2026$ und 1951 cm^{-1} , verursacht durch den terminal gebundenen Liganden. Die breiten Banden zwischen $\tilde{\nu} = 1836 - 1734\text{ cm}^{-1}$ werden von verbrückt gebundenen Liganden hervorgerufen.

2.2.1.4 Reaktivitätsuntersuchungen an dinuklearen $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})\text{-Carbonyl-Komplexen}$

Wie bereits in den obigen Kapiteln 2.2.1.1 bis 2.2.1.3 beschrieben besteht ein generelles Problem aller hier synthetisierten mononuklearen Rhodium-Dicarbonylverbindungen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{CO})]_2$ (**7**, **8** und **9**) aufgrund leichter Zersetzung unter Verlust von CO-Liganden. Bei einer Temperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ sind Lösungen der Komplexe in Pentan und Hexan über Monate stabil. Bereits ab einer Temperatur von $-26\text{ }^\circ\text{C}$ werden schon bei zwei- bis dreiwöchiger Lagerung vermehrt dinukleare Komplexe gebildet. Eine Handhabung bei Raumtemperatur ist unter diesen Voraussetzungen schwierig und immer mit der Dinuklearisierung verbunden. Aufgrund des öligen Charakters von **7** und **8** wurden Pentanlösungen definierter Konzentration hergestellt (siehe **Kapitel 2.2.1**), deren Gehalt an **7** bzw. **8** in häufiger Verwendung bei Temperaturen über $-80\text{ }^\circ\text{C}$ stetig abnimmt. Erst nach Aufreinigung können die mononuklearen Spezies **7** und **8** erneut in reiner Form erhalten werden. Erfolgte die Lagerung in Anwesenheit einer CO-Atmosphäre mit 0.6 bar CO(g)-Überdruck bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$, konnte nach vierwöchiger Lagerung keine Bildung höhernuklearer Komplexe beobachtet werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Anwesenheit an überschüssigem CO-Gas während des Lagerungsprozesses die CO(g)-Eliminierung von **7** und **8** hemmt.

Weiterführende Reaktionsversuche mit CO(g)-Anwesenheit sollten zeigen, ob die Rückreaktion von $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**) zu $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})]_2$ (**7**) möglich ist. In THF durchgeführte Versuche der Lagerung bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur sowie unter Bestrahlung von Gemischen der Verbindungen **13** und **7** unter CO- oder CO/Ar-Atmosphäre führten nicht zur Rückbildung von **7**. Vielmehr schreitet die Bildung von **13** weiter voran. Es wird vermutet, dass die koordinierenden

Eigenschaften von THF eine CO-Abstraktion von **7** begünstigen und damit zu dessen verstärkter Zersetzung führen.

Daran anschließend wurden Versuche der Rückreaktion von **13** nach **7** im unpolaren perfluorierten Lösungsmittel PFMC ($\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$) durchgeführt. Die Lagerung von **7** und **13** im Gemisch von 10 : 1 in Gegenwart von CO(g) (0.1 bar Überdruck) führte zu einer geringfügigen Rückbildung von **7** (**Abbildung 2-40**).

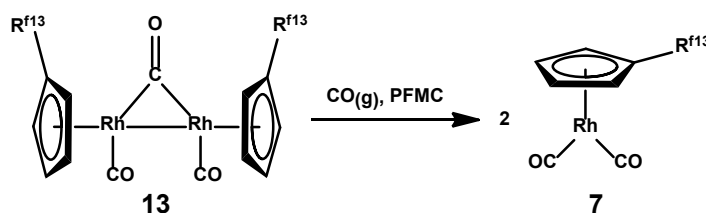


Abbildung 2-40 Darstellung des mononuklearen Komplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) durch Reaktion der dinuklearen Verbindung $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**) mit CO(g) .

Nach fünfstündiger Reaktionszeit konnte NMR-spektroskopisch ein 10 : 0.3 - Verhältnis von **7** und **13** bestimmt werden (**Abbildung 2-41**).

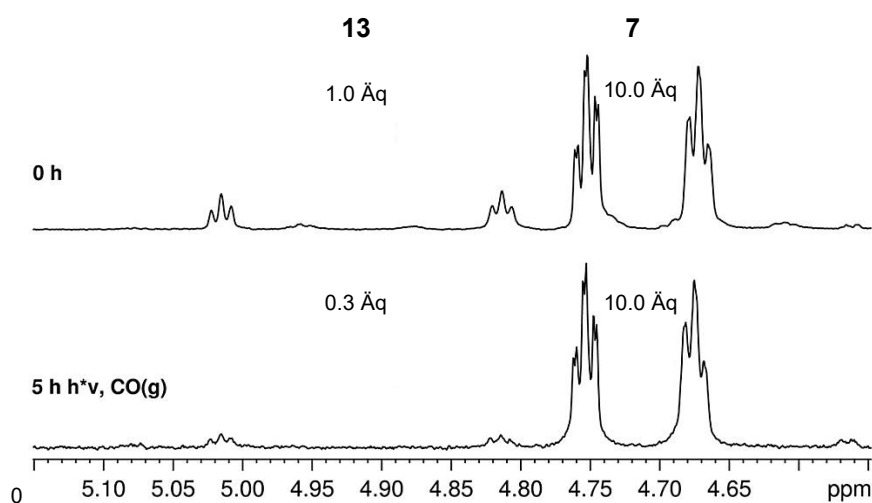


Abbildung 2-41 Vergleich der Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren einer Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**13**) vor (oben) und nach fünfstündiger Bestrahlung in Anwesenheit von CO(g) (unten), gelöst in PFMC.

Als Konsequenz aus diesen Untersuchungen ist anzunehmen, dass die Synthese von Verbindung **7** in PFMC und unter CO(g) -Atmosphäre eine Ausbeutesteigerung zur Folge haben könnte. Bemühungen zur Synthese von Verbindung **7** scheitern jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit des Kaliumsalzes $\{\text{KC}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}}\}$ (**K-3**) und des Metallvorläufers $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ im perfluorierten Lösungsmittel PFMC. Aufgrund des Salzcharakters der Edukte und der damit verbundenen hohen Polarität bilden sich unlösliche

Niederschläge. Dies führt zur Bildung unbekannter Nebenprodukte und wurde nicht weiter verfolgt. Beim Versuch Verbindung **7** unter CO(g)-Atmosphäre in THF-Lösung zu synthetisieren, wird eine stark verlangsamte Umsetzung der Edukte **K-3** und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ beobachtet. Es ist zu vermuten, dass die Anwesenheit von freiem Kohlenstoffmonoxid zu einer Koordination des CO-Liganden am Rhodiumzentrum führt. Die Gruppe um SMITH konnte zeigen, dass die Bildung des dinuklearen $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_3]_2$ -Komplexes und der mononuklearen 16-VE-Verbindung $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_3]$ möglich ist.^[78] Dies gelang bei tiefen Temperaturen in einer CO-Matrix und unter photochemischen Bedingungen. In Analogie dazu kann vermutet werden, dass die Bildung von Verbindung **7** unter diesen Umständen kinetisch ungünstig ist.

2.2.1.5 Versuche der C–H-Aktivierung an mononuklearen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})_2]$ -Komplexen

In Analogie zu Reaktivitätsuntersuchungen an dem von RÁBAY synthetisierten fluorierten Iridium-Komplex $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})_2]$ (**1**)^[13j] sollen die vorgestellten Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13/17/21})(\text{CO})_2]$ (**7**, **8** und **9**) bezüglich ihres Reaktionsverhaltens gegenüber Kohlenwasserstoffbindungen untersucht werden. Da die Versuche zum Teil im perfluorierten Lösungsmittel PFMC durchgeführt werden sollen, ist vorab zu überprüfen, ob die Komplexe **7**, **8** und **9** eine Reaktivität bezüglich der Aktivierung von C–F-Bindungen aufweisen.

Blindversuch in Perfluormethylcyclohexan (PFMC)

Unabhängig von der Kettenlänge des fluorierten Ponytails führt die 24-stündige Bestrahlung der Verbindungen **7**, **8** und **9**, gelöst in PFMC, zur Bildung unlöslicher Niederschläge. Die Untersuchung der jeweils braunen Präzipitate ergab, dass sich dinukleare Komplexe bildeten (**Abbildung 2-42**). Zusätzlich konnte im jeweiligen Probengefäß die Bildung von CO(g) sowohl beobachtet als auch im GC-MS-Spektrum nachgewiesen werden.

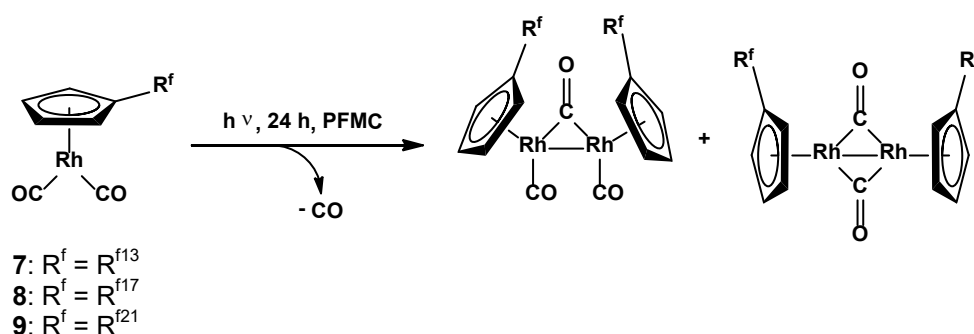


Abbildung 2-42 Allgemeines Reaktionsschema zur Bildung von dinuklearen Rhodiumverbindungen durch photoinduzierte CO-Abspaltung in PFMC nach 24 Stunden.

Die Aktivierung des perfluorierten Lösungsmittels kann nicht beobachtet werden. Die von RÁBAY dargestellte Iridiumverbindung $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f13})(\text{CO})_2]$ (**1**) zeigte im analogen Blindversuch keine Zersetzungserscheinungen.^[13j]

Versuch der C–H-Aktivierung

Der Reaktionsverlauf zur Aktivierung reaktionsträger C–H-Bindungen durch Metallkomplexvorläufer des Typs $[\text{M}(\text{Cp})(\text{L})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$) kann über nach einer einleitenden Ligandenabstraktion vom Zentralmetall stattfinden.^[18b, 19a] Die erzeugte freie Koordinationsstelle wäre zur Koordination und anschließender oxidativer Addition einer C–H-Bindung geeignet, wie in **Abbildung 2-43** schematisch dargestellt ist.

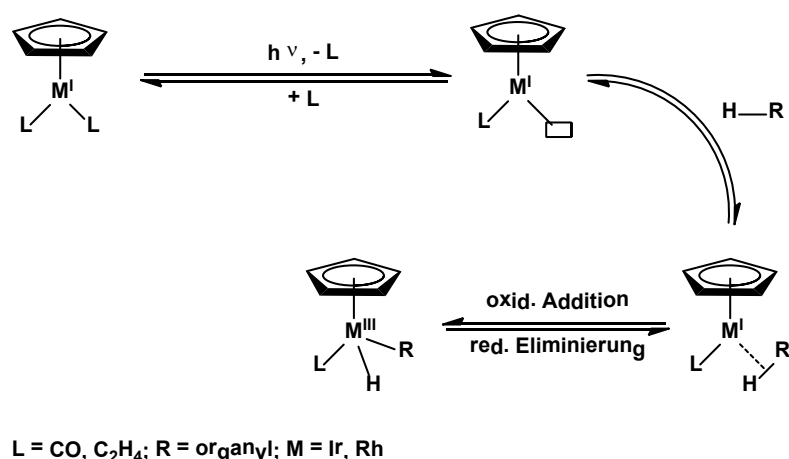


Abbildung 2-43 Mögliche Aktivierung einer C–H-Bindung an einer freien Koordinationsstelle des Zentralmetalls eines Halbsandwichkomplexes $[\text{M}(\text{Cp})(\text{L})_2]$.

Nach Absorption eines Photons kommt es zunächst zur Population von Elektronendichte unbesetzter nicht bindender Orbitale im Ligandenfeld am Zentralmetall.^[72, 79] Dies kann eine Metall-Ligand-Bindung an $[\text{MCp}(\text{L})_2]$ destabilisieren und zur Abspaltung eines Liganden L führen sowie gleichzeitig zur Ausbildung eines hochreaktiven 16 VE-Intermediates $\{\text{M}(\text{Cp})\text{L}\}$.^[80] Von dieser reaktiven Spezies ausgehend kann einerseits die Rückreaktion durch erneute Bindung eines potentiellen Liganden L stattfinden, andererseits ist auch die Koordination eines anwesenden Substrats oder Solventmoleküls R–H möglich. Je elektronenreicher dabei das Zentralmetall ist, desto höher ist dessen Tendenz, in eine C–H-Bindung durch oxidative Addition zu insertieren.^[11a, 57f, 72, 81]

Bestrahlungsexperimente von **7**, **8** und **9**, gelöst in PFMC und in Anwesenheit von Cyclohexan oder Cyclopentan, wurden ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Mögliche Produkte, die bei einer C–H-Aktivierungsreaktion gebildet werden können, wären beispielsweise die metallorganischen Hydridokomplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{Alkyl})(\text{H})(\text{CO})]$ ($\text{R}^f = \text{R}^{f13}, \text{R}^{f17}, \text{R}^{f21}$) sowie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{H})_2(\text{CO})]$ und auch Dehydrierungsprodukte wie Alkene und Diwasserstoffmoleküle.^[13j] Entgegen den Erwartungen kann jedoch keines der besagten Produktmoleküle beobachtet werden. Es wird die Zersetzung zu dinuklearen Rh-Clustern beobachtet, wodurch geschlussfolgert werden kann, dass es *in situ* zur Bildung von 16 VE-Intermediaten der Art $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})]$ kommt (**Abbildung 2-44**).^[58b, 82] Diese Beobachtung konnte bereits in Blindversuchen gemacht werden und steht nicht im Zusammenhang mit einer C–H-Aktivierung.

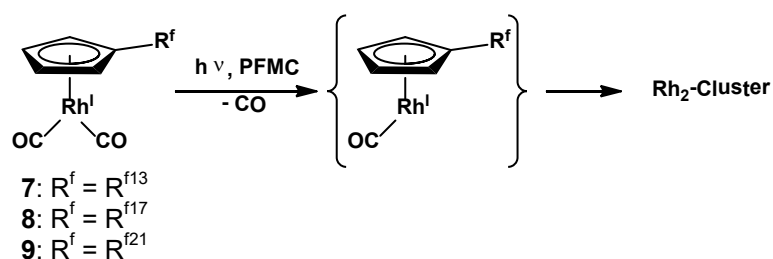


Abbildung 2-44 Versuch der C–H-Aktivierung unter Verwendung der Komplexe **7** - **9**.

Ein möglicher Grund für das Ausbleiben einer C–H-Aktivierung kann in einer sterischen Hinderung zur Bildung oxidativer Additionsprodukte begründet sein. Nochmals in Anlehnung an Ergebnisse von RÁBAY^[13j] zur Aktivierung von Methan wurden demnach die Komplexe **7**, **8** und **9** unter gleichen Bedingungen umgesetzt. Die Reaktionsversuche finden in PFMC und in der Anwesenheit von gelöstem CH_4 statt. Nach einer Bestrahlung

von 24 Stunden können unter diesen Umständen jedoch keine zu $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{H})(\text{CH}_3)(\text{CO})]$ vergleichbaren Spezies im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden (**Abbildung 2-45**).

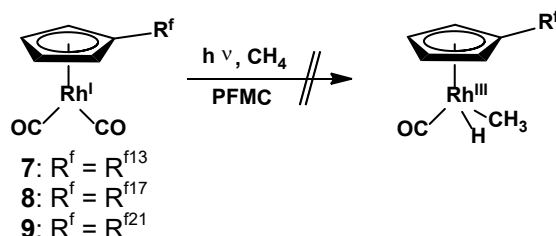


Abbildung 2-45 Versuch der Methanaktivierung unter Verwendung der Komplexe 7, 8 und 9 in PFMC unter photolytischen Bedingungen.

Bezugnehmend auf Untersuchungen der Arbeitsgruppen um PERUTZ und WILLNER kann vermutet werden, dass mögliche gebildete C–H-Aktivierungsprodukte sehr instabil sind und schnell unter reduktiver Eliminierung zersetzt werden.^[19a, 28b, 58b, 58c, 73a]

Um zu überprüfen, ob die Reaktion ausgehend vom theoretischen vermuteten Intermediat $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{H})_2(\text{CO})]$ unter Wasserstoffabspaltung und oxidativer Addition eines Alkans zur Darstellung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{Alkyl})(\text{H})(\text{CO})]$ erfolgen könnte, erscheint es sinnvoll, einen entsprechenden Dihydridokomplex auf alternativer Route zu synthetisieren. Um $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{H})_2(\text{CO})]$ (**26**) zugänglich zu machen, sollte Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})_2]$ (**7**) unter Bestrahlung mit molekularem Wasserstoff in PFMC umgesetzt werden (**Abbildung 2-46**).

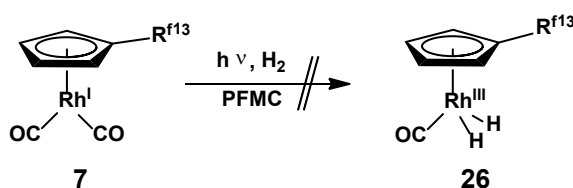


Abbildung 2-46 Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit molekularem Wasserstoff in PFMC unter photolytischen Bedingungen.

Im Vergleich zu H_2 -freien Bestrahlungsversuchen kann festgestellt werden, dass die Dinuklearisierung von Komplex 7 gehemmt ist. Die Bildung einer hydridischen Spezies kann dennoch nicht beobachtet werden. Analoge Iridiumkomplexe $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{H})_2(\text{CO})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) liefern im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx -16$ ppm.^[83]

Da der Nachweis hydridischer Spezies sowohl durch Umsetzung mit Cycloalkanen als auch mit molekularem Wasserstoff unter diesen Umständen nicht möglich ist, sollte untersucht werden, ob es zu einem H-D-Austausch innerhalb eines Substrates kommen kann, was Hinweise auf die Bildung eines Dihydrido- bzw. Dideuteridokomplexes liefern könnte.^[84] Vor dem Hintergrund wird $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit Cyclohexan und Dideuterium in PFMC/Cyclohexan (100 : 1) für 24 Stunden bestrahlt (**Abbildung 2-47**).

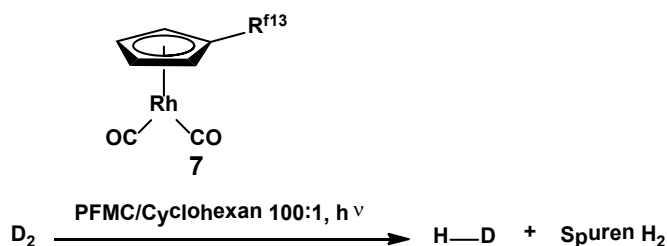


Abbildung 2-47 Bildung von molekularem HD durch Bestrahlung einer Lösung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) in PFMC mit einer Atmosphäre D_2 .

Es kann eine starke Abnahme der Intensität der Resonanzsignale im ^1H -NMR-Spektrum des Cyclopentadienylliganden von Verbindung **7** bei $\delta = 5.32$ und 5.34 ppm registriert werden (**Abbildung 2-48**). Weiterhin ist ein intensives Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.43$ ppm und charakteristischer Triplettaufspaltung von $^1J_{\text{H,D}} = 43.1$ Hz nachweisbar, welches von gelöstem HD verursacht wird.^[85] In geringer Menge ist ebenso die Anwesenheit von H_2 zu erkennen. Ein intermolekularer H-D-Austausch mit Cyclohexan wird nicht beobachtet.^[13j]

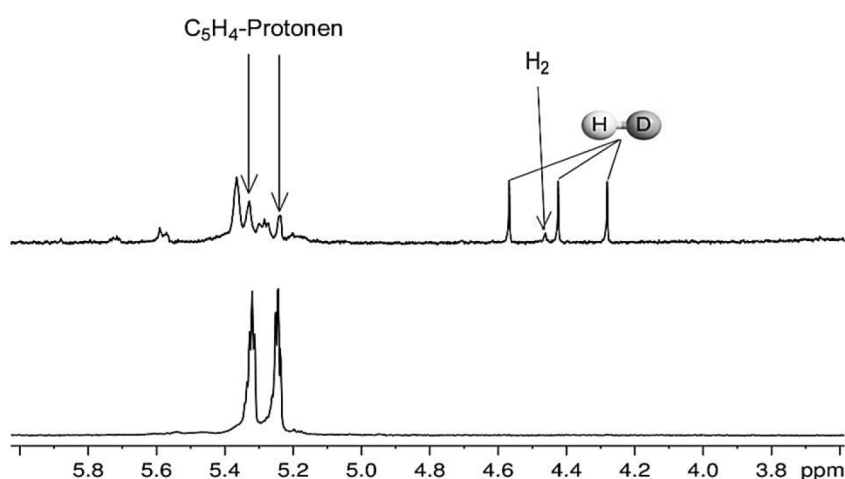


Abbildung 2-48 Bildung von HD während der Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) in PFMC/Cyclohexan (100 : 1) in Anwesenheit von D_2 ; Vergleich der ^1H -NMR-Spektren vor (unten) und nach 24-stündiger Bestrahlung (oben).

Dies liefert Hinweise auf einen intramolekularen H-D-Austausch im Ligandenrückgrat des eingesetzten Komplexes **7**.^[58b, 58c, 86] Ein ²D-NMR-Spektrum der entsprechenden Reaktionslösung bestätigt diese Vermutung. Im Resonanzbereich der Protonen bzw. Deuteronen des Cyclopentadienylringes tauchen neue Signale auf, welche Hinweise auf die Bildung teilweise deuterierter Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{4-x}\text{D}_x\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7-d_x**) liefern. Die vollständige Deuterierung kann nicht beobachtet werden.

Der mögliche Mechanismus des Protonenaustausches im Liganden von **7** ist in **Abbildung 2-49** gezeigt. Demnach kommt es nach Eliminierung eines CO-Liganden zur oxidativen Addition eines Dideuteriummoleküls und schrittweisen Wanderung eines Deuteriumatoms bzw. Wasserstoffatoms. Im Verlauf der Reaktion erfolgt die Abspaltung von HD und eine erneute oxidative Addition von Dideuterium.

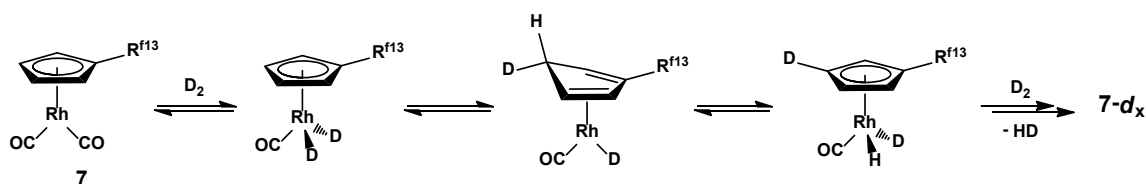


Abbildung 2-49 Vorgeschlagener Mechanismus der Wanderung des Deuteriumatoms im Ligandenrückgrat und der Bildung von HD.^[86b]

Auf Grundlage der zuvor beschriebenen Reaktivitätsuntersuchungen findet unter Einsatz der Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{CO})_2]$ (**7**, **8** und **9**) keine C–H-Aktivierung statt. Es wird angenommen, dass die Umsetzung von **7** mit H_2 zur Bildung der kurzlebigen Dihydridospezies $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})_2(\text{CO})]$ (**26**) führt. Der Austausch mit D_2 im Ligandenrückgrat von **7**, unter Bildung der teilweise deuterierten Spezies **7-d_x** und HD-Molekülen, liefert Hinweise auf die Bildung hydridischer Rh-Komplexe mit sehr geringer Lebensdauer.

2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})]_2$ (**27**)

Wie bereits erwähnt, sind Kristallstrukturdaten von Verbindungen mit einem fluorierten Cyclopentadienylligand äußerst selten, was mit der Verdrillung und Beweglichkeit der hochfluorierten Seitenketten in Zusammenhang gebracht wird und eine Kristallisation im Einkristall erschwert.^[13], 46a] Vor diesem Hintergrund erschien es sinnvoll den Rh(III)-Komplex $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})]_2$ (**27**) zu synthetisieren, welcher veränderte Löslichkeitseigenschaften als die Dicarbonylkomplexe aufweisen könnte und somit Kristallstrukturdaten zugänglich wären. Die negative Auswirkung der höheren Polarität auf eine Löslichkeit im unpolaren Lösungsmittel PFMC wird angesichts dessen vernachlässigt.

Die Synthese von Verbindung **27** gelingt durch Umsetzung des Rhodiumsalzes $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit dem Ligandvorläufer $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f13}}$ (**3**) in Methanol ohne die Zugabe einer deprotonierenden Base (**Abbildung 2-50**).^[87]

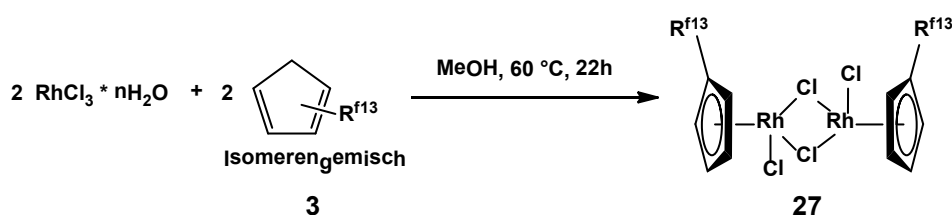


Abbildung 2-50 Synthese von $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})]_2$ (**27**).

Nach 22 Stunden Rühren der Reaktionslösung in MeOH bei 60 °C fällt **27** langsam als roter Feststoff aus. Der Komplex **27** konnte mit einer Ausbeute von 81 % isoliert und mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse charakterisiert werden. **27** ist in Acetonitril, aber weder in PFMC noch in Dichlormethan, Benzol oder Aceton löslich.

Das IR-Spektrum von **27** zeigt Absorptionsbanden im Bereich von $\tilde{\nu} = 1238 - 1144 \text{ cm}^{-1}$, die den CF-Schwingungen der fluorierten Pöntails zugeordnet werden können. Im ^1H -NMR-Spektrum von **27** in CD_3CN erhält man insgesamt vier Signale mit gleicher Intensität zueinander. Die Protonen des Cyclopentadienylrings erzeugen bei den chemischen Verschiebungen von $\delta = 5.64$ und 5.55 ppm zwei für Halbsandwichkomplexe charakteristische tripletartige Signale (siehe auch **Kap. 2.2.1**).^[52-53] Sie besitzen je eine scheinbare Kopplung von $J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$. Anders als die bereits beschriebenen Rh(I)-Halbsandwichverbindungen befindet sich das breite Multiplettsignal der CH_2 -

Gruppe mit direkter Bindung zur fluorierten Kette weiter in Richtung Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.70$ ppm. Die CH_2 -Gruppe mit direkter Bindung zum Cyclopentadienring verursacht ein Multiplettsignal bei $\delta = 2.55$ ppm. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist sechs Signale mit einem Integralverhältnis von 3:2:2:2:2:2 auf. Das Triplet vom Triplettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -81.9$ ppm wird von der endständigen CF_3 -Gruppe des Ponytails erzeugt. Es können die charakteristischen Kopplungen von $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz und $^3J_{\text{F,F}} = 2$ Hz bestimmt werden.^[53] Das Multiplettsignal bei $\delta = -115.1$ ppm wird von der Ethylenspacer-gebundenen CF_2 -Gruppe gebildet. Alle übrigen CF_2 -Signale bei $\delta = -122.7$, -123.7 , -124.3 und -127.0 ppm mit jeweiliger multipler Aufspaltung können keiner bestimmten Position in der fluorierten Kette zugeordnet werden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert fünf gut zuzuordnende Signale. Zwei Dublettsignale bei $\delta = 88.1$ und 87.8 ppm mit jeweiliger Aufspaltung von $J_{\text{C,Rh}} = 7$ Hz werden durch die CH-Gruppen des Cyclopentadienylringes verursacht. Das tertiäre Kohlenstoffsignal bei $\delta = 75.2$ ppm besitzt ebenfalls eine Dublettaufspaltung mit $J_{\text{C,Rh}} = 21$ Hz. Die CH_2 -Gruppe mit direkter Bindung zur fluorierten Seitenkette erzeugt ein Multiplettsignal bei $\delta = 49.9$ ppm. Das Multiplettsignal bei $\delta = 37.5$ ppm wird der Cyclopentadienyl-gebundenen CH_2 -Gruppe zugeschrieben. Die Signale der CF-Gruppen, welche im Bereich von $\delta = 100 - 120$ ppm liegen, sind aufgrund starker Verbreiterung und komplexer Signalaufspaltung nicht interpretierbar.

2.2.3 Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Phosphankomplexen der Art $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ ($M = \text{Rh, Ir}$)

Metallgebundene Phosphanliganden PR_3 ($R = \text{Organyl, Aryl, fluoriertes Organyl}$) besitzen gute „Sonden“-Eigenschaften, da die natürliche Häufigkeit des NMR-aktiven ^{31}P -Kerns 100 % beträgt und elektronische Veränderungen am Zentralmetall auf diese Weise sehr gut NMR-spektroskopisch verfolgt werden können.^[6, 88] Verglichen mit den zuvor beschriebenen mononuklearen Cyclopentadienyldicarbonylkomplexen (siehe **Kap. 2.2.1**) können Phosphanliganden den sterischen Vorteil bieten, dass die Bildung unerwünschter polynuklearer Metallcluster eingeschränkt oder gar unterdrückt wird.^[89] Darüber hinaus lässt sich über die Variation der Reste „R“ am Phosphor Einfluss auf die chemische und sterische Umgebung am Zentralmetall nehmen. Bezüglich der Sterik führte TOLMAN eine einheitliche Methode zur Beurteilung des Raumbedarfs von Phosphanliganden ein.^[90] Demnach wird der Tolmanwinkel (engl.: *Tolman-Cone-Angle*) bei konstantem M–P-Abstand zwischen dem Phosphanliganden und dem Zentralmetall M bestimmt; je größer der Winkel, desto größer der Raumbedarf. Im direkten Vergleich spannen beispielsweise drei Ethylenreste einen *Tolman-Cone-Angle* von $\phi = 132^\circ$ auf und drei Phosphorgebundene Phenylgruppen einen Winkel von $\gamma = 145^\circ$.^[90a] Der Platzbedarf und damit auch die sterische Abschirmung eines koordinierten Metallzentrums ist folglich bei Phenylresten größer.

Die oben beschriebenen Komplexe mit zwei Carbonylliganden am $\{\text{Rh}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)\}$ -Grundgerüst sind durch den Einsatz verschieden langer fluorierter Ketten am Cp-Rückgrat bisher nicht über einen prozentualen Fluoranteil von über $w_F = 60\%$ zu bringen gewesen (**Kap. 2.2.1**). Vor dem Hintergrund einer erhöhten Löslichkeit im perfluorierten Solvent PFMC soll ein hochfluoriertes freies Phosphan $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ zur Synthese von Metallkomplexen eingesetzt werden.^[27a, 91] Demzufolge könnte damit der prozentuale Fluoranteil und auch die Löslichkeit solcher Verbindungen in PFMC erhöht werden. Ein resultierender erhöhter Elektronenzug am Metallzentrum kann ausschlaggebend für ein verändertes chemisches Verhalten sein, was zu untersuchen ist.

Bei der Umsetzung mononuklearer Metallkomplexe wird stets ein Carbonylligand aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt und das jeweilige Phosphan über das Phosphoratom koordinativ gebunden (**Abbildung 2-51**).^[92]

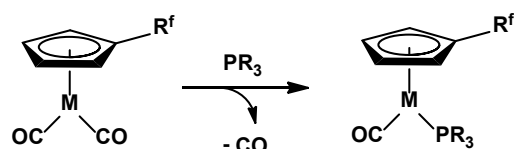


Abbildung 2-51 Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ durch die Umsetzung von $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})_2]$ mit unterschiedlichen Phosphanen.

Unterschiedliche Phosphankomplexe der Art $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ wurden unter thermischen oder photolytischen Bedingungen durch Umsetzung der entsprechenden Metaldicarbonylverbindung $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})_2]$ mit einem freien Phosphan erhalten.^[91] Weiterhin wird beobachtet, dass die mononuklearen Phosphankomplexe $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ ebenfalls durch eine Umsetzung der dinuklearen Rhodium-CO-Komplexe der Art $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\mu\text{-CO})_2]$ zugänglich sind (**Abbildung 2-52**).

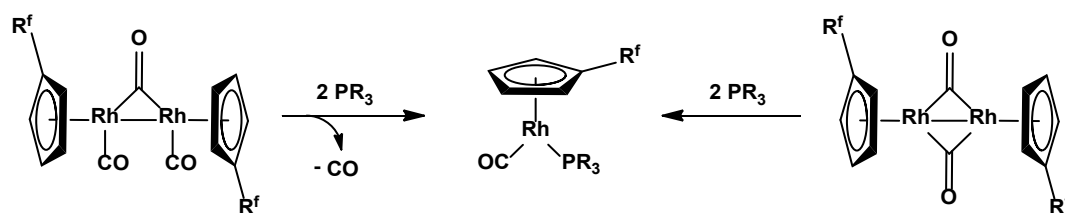


Abbildung 2-52 Allgemeines Syntheschema von $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^f)(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ durch die Umsetzung von dinuklearen Rhodiumclustern mit unterschiedlichen Phosphanen.

Im Folgenden wird auf die Darstellung und Charakterisierung der synthetisierten Komplexe im Einzelnen genauer eingegangen.

2.2.3.1 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**28**)

Der Phosphan-Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**28**) wird durch die Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit einem leichten Überschuss an Triphenylphosphan in Benzol unter 43-stündiger Bestrahlung gebildet (**Abbildung 2-53**).

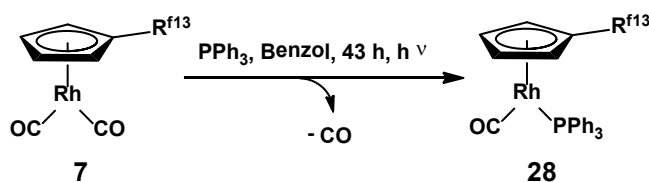


Abbildung 2-53 Synthese der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**28**).

Die Umsetzung gelingt nicht vollständig, wodurch Komplex **28** lediglich mit einer Ausbeute von 68 % als ein brauner Feststoff isoliert werden kann. Verbindung **28** ist gut in den organischen Lösungsmitteln Benzol und THF löslich. Schlechte Löslichkeit wird im perfluorierten Lösungsmittel PFMC beobachtet, was erwartungsgemäß auf den geringen Fluorgehalt von $w_{\text{F}} = 30 \%$ zurückzuführen ist. Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-, ^1H - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.

Das Infrarotspektrum von **28** im Festkörper zeigt die C–O-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1942 \text{ cm}^{-1}$. Die C–F-Bandenlage ist mit allen bisher beschriebenen Rh(I)-Komplexen vergleichbar und im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1236$ und 1143 cm^{-1} zu finden. Im ^1H -NMR-Spektrum können im aromatischen Bereich bei $\delta = 7.72 - 7.65 \text{ ppm}$ und $\delta = 7.07 - 7.01 \text{ ppm}$ die Signale der 15 Phenylprotonen beobachtet werden. Aufgrund der schlechten Auflösung und Überlagerung des Restprotonensignals des deuterierten Lösungsmittels C_6D_6 ist eine genaue Zuordnung der Protonen in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung nicht möglich. Die Ringprotonen des Cyclopentadienylfragmentes ergeben keine zwei deutlich voneinander getrennten virtuellen Triplettssignale wie die vergleichbare Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) (siehe **Kap. 2.2.1**). Stattdessen erzeugen die chemisch inäquivalenten Protonen ein gemeinsames Multiplettsignal mit komplizierter Aufspaltung bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.90 \text{ ppm}$. Im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2.36$ und 2.20 ppm verursachen die CH_2 -Gruppen des Ponytails zwei Multiplettsignale. Die Signallage und -form von Verbindung **28** im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gestaltet sich weitestgehend analog zur Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) (**Kap. 2.2.1.1**). Wie zu erwarten, weist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum ein einzelnes Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 53.9$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,Rh}} = 199$ Hz auf. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **28** in PFMC wird auf eine genauere Betrachtung reaktiver Eigenschaften verzichtet.

2.2.3.2 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13/17/21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**, **30** und **31**)

Vor dem Hintergrund der erfolgreichen Synthese von Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**28**) sollte für die Darstellung weiterer Phosphankomplexe Triethylphosphan PEt_3 verwendet werden. Im Vergleich zu PPh_3 zeigt dieser einen geringeren sterischen Anspruch und führt zu einem geringeren Beitrag zur Molaren Masse des resultierenden Komplexes, was für die Löslichkeit im perfluorierten Lösungsmittel von Vorteil sein sollte.

Die Synthese der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) in Hexan erfolgt ausgehend vom Dicarboxylkomplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) durch Umsetzung mit einem Überschuss an Triethylphosphan und unter dreistündiger Bestrahlung (Abbildung 2-54).

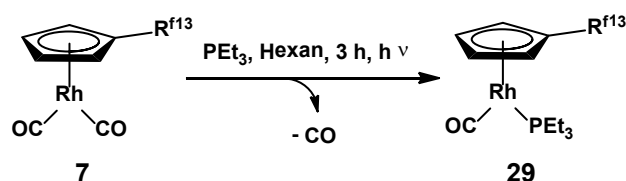


Abbildung 2-54 Synthese der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**).

Im Gegensatz zur oben beschriebenen Synthese des Triphenylphosphankomplexes **28** erfolgt die Ligandensubstitution quantitativ. Ferner kann überschüssiges PEt_3 im Vakuum entfernt werden, was die Aufreinigung von Verbindung **29** im Gegensatz zu $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**28**) erleichtert.

Komplex **29** wird als ein braunes Öl in 95 %-iger Ausbeute isoliert. Unter Verwendung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{CO})_2]$ (**7'**) als Eduktkomplex ist der ^{13}C -markierte isotopologe Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29'**) zugänglich. Komplex **29** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Benzol, Toluol, THF sowie Hexan löslich.

Mit einem Fluoranteil von $w_F = 37.4\%$ zeigt **29** im perfluorierten Lösungsmittel PFMC gute Löslichkeit. Im PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch ist **29** besser, jedoch nicht gänzlich in PFMC löslich. Der Fluorgehalt von **29** ist zwar prozentual geringer als der des vergleichbaren Komplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit $w_F = 43.2\%$, jedoch bewirkt der PEt_3 -Ligand vermutlich eine schlechtere Löslichkeit in Toluol **29** und geht daher verstärkt in die PFMC-Phase. Zum optischen Vergleich seien an dieser Stelle noch einmal die Aufnahmen der Lösungsgemische von Verbindung **7** und **29** gegenübergestellt (**Abbildung 2-55**).

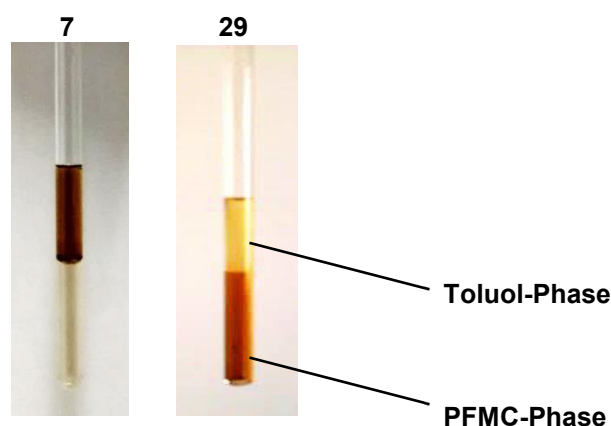


Abbildung 2-55 Optischer Vergleich der Löslichkeit der Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) im PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch.

Eine dreitägige Lagerung von **29**, gelöst in C_6D_6 oder PFMC, führen weder zur Zersetzung noch zur Ausbildung höhernuklearer Rh_n -Cluster ($n = 2, 3, \dots$). Anders als der Vorläuferkomplex **7** scheint **29** bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil zu sein und nicht unter dem Verlust von CO- oder Phosphanliganden abzureagieren. Das Ausbleiben eines Signals des freien Phosphans PEt_3 im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verstärkt diese Vermutung.

Komplex **29** konnte durch NMR-, IR- und UV-Vis-spektroskopische Methoden sowie durch LIFDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Das UV-Vis-Spektrum von **29** zeigt die typischen Absorptionsbanden für die Substanzklasse von Halbsandwichkomplexen.^[51c, 51d, 72] Gemessen in Benzol, liefert **29** Absorptionsbanden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 219, 234$ und 295 nm (**Abbildung 2-56**).

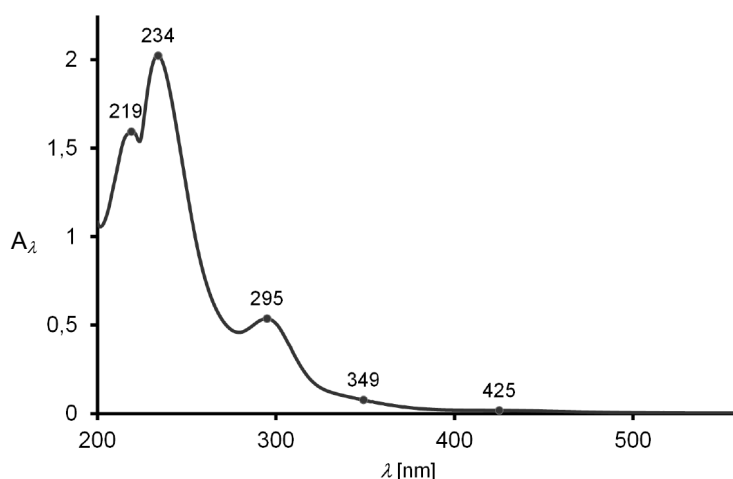


Abbildung 2-56 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**), gelöst in Benzol. Dekadische Absorbanz $A_\lambda = \lg(I_0/I)$; I_0 - eingestrahlte Lichtmenge, I - Lichtmenge nach Probe.

Die Zuordnung von energetischen Übergängen der Banden kann, wie bereits zuvor für $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{CO})_2]$ -Komplexe beschrieben wurde (siehe **Kap. 2.2.1**), durch Literaturvergleiche geschehen: Die Absorptionsbande bei $\lambda = 219$ nm sollte demnach einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des aromatischen Cyclopentadienylliganden zugehörig sein, da vergleichbare UV-Banden für die Verbindungen $[\text{M}(\text{Cp}')\text{L}_2]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$) beobachtet werden.^[72-73] Zwei sich überlagernde Metall-Ligand-CT-Übergänge können den Banden bei $\lambda = 234$ und 295 nm zugeordnet werden. Zwei weitere schwache Schultern sind im Spektrum von **29** bei $\lambda = 349$ und 425 nm auszumachen. Diese $d \rightarrow d$ -Ligandenfeldübergänge werden für die Destabilisierung der M–CO-Bindung verantwortlich gemacht.^[51d] Sie können bei photolytischer Anregung zur Abspaltung des CO-Liganden führen und 16-VE Spezies $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{PEt}_3)\}$ (**12**) generieren.

Das ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **29** unterscheidet sich in der Signallage und -form des fluorierten Cyclopentadienylliganden und CO-Liganden nur geringfügig vom Eduktkomplex **7**. In Analogie zu Verbindung **7** können im ^1H -NMR-Spektrum die zwei tripletartigen Signale der Protonen des Cyclopentadienylfragmentes bei den chemischen Verschiebungen von $\delta = 5.10$ und 5.02 ppm ausgemacht werden (**Abbildung 2-57**). Sie besitzen jeweils eine scheinbare Kopplung von $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz. Bei $\delta = 2.54$ und 2.40 ppm bilden die CH_2 -Gruppen der fluorierten Seitenkette die charakteristischen breiten Multiplettsignale. Die drei chemisch äquivalenten Phosphorgebundenen CH_2 -Gruppen verursachen ein Dublett mit Quartettaufspaltung, welches als Pseudoquintett bei der chemischen Verschiebung von $\delta = 1.25$ ppm zu finden ist.

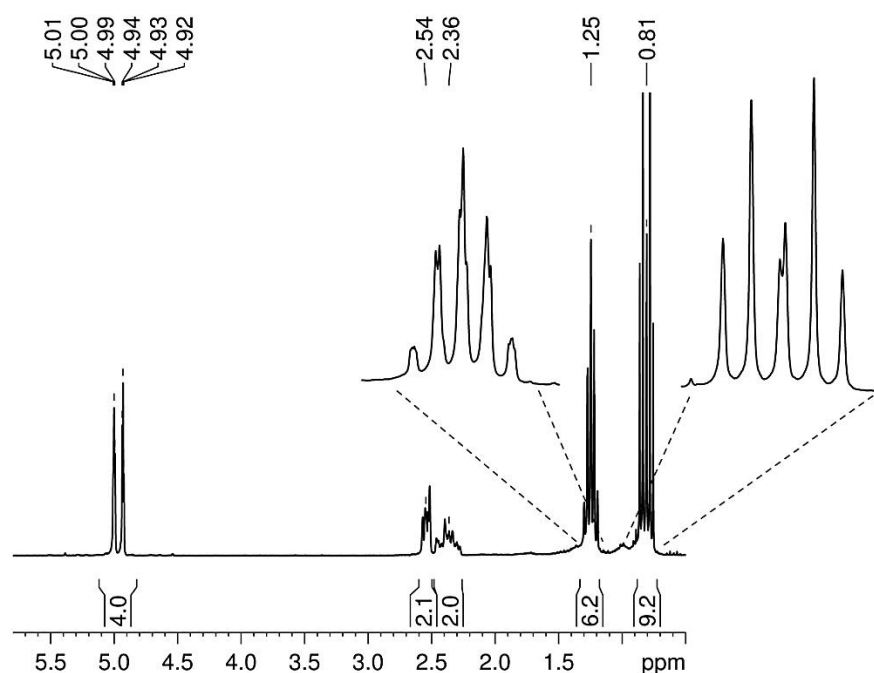


Abbildung 2-57 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**), gelöst in C_6D_6 .

Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{H,H}}$ lässt sich im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Experiment mit 7.6 Hz bestimmen. Das Protonensignal bei $\delta = 0.81$ ppm, welches den drei CH_3 -Gruppen der Ethylreste am Phosphor zugeordnet werden kann, unterliegt einer Dublettkopplung von $^3J_{\text{H,P}} = 16.6$ Hz zum ^{31}P -Kern und einer kleineren Triplettkopplung von $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz zu Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe. Die Signale besitzen untereinander ein Integralverhältnis von 2:2:2:2:6:9. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **29** wird vom Rhodium-gebundenen Phosphoratom ein Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 44.8$ ppm beobachtet. Die charakteristische Dublettkopplung von $^1J_{\text{P,Rh}} = 186$ Hz wird durch die skalare Kopplung zum ^{103}Rh -Kern verursacht. Der ^{13}C -markierte isotopologe Komplex **29'** besitzt unter gleichen Bedingungen eine zweite Dublettkopplung von $^2J_{\text{P,C}} = 25$ Hz (**Abbildung 2-58**). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint ein charakteristisches Signal verursacht durch die Carbonylgruppe von **29** bzw. **29'** als Dublett von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 196.6$ ppm mit den Kopplungen $^1J_{\text{C,Rh}} = 87$ und $^2J_{\text{C,P}} = 25$ Hz. Die Lage und Form der Signale des fluorierten Cyclopentadienylliganden werden durch den Ligandenaustausch am Metallzentrum wenig beeinflusst.

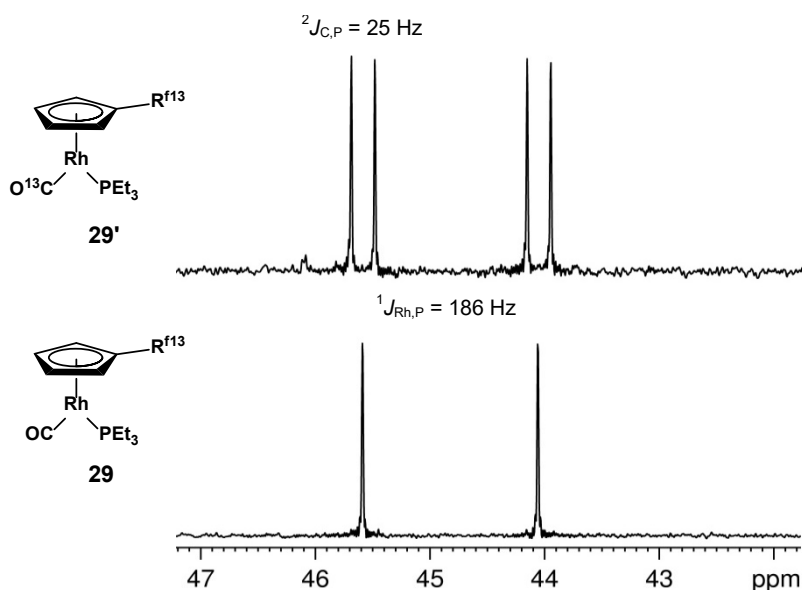


Abbildung 2-58 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrenvergleich der isotopologen Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) (unten) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29'**) (oben).

Das aromatische quartäre Kohlenstoffatom des Cp-Rings verursacht bei $\delta = 107.6$ ppm ein Multiplettsignal. Bei $\delta = 85.4$ ppm wird ein Multiplettsignal für die aromatischen CH-Gruppen beobachtet. Die Signale der CH_2 -Gruppen der fluorierten Seitenkette sind bei $\delta = 35.4$ und 19.3 ppm zu beobachten. Die CF_2 -ständige CH_2 -Gruppe bei tieferem Feld ist zu einem Triplettsignal mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{C},\text{F}} = 22$ Hz aufgespalten. Die am Cp-Ring gebundene CH_2 -Einheit bei höherem Feld verursacht dagegen ein Multiplettsignal. Die drei Phosphor-gebundenen CH_2 -Gruppen ergeben bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 22.1$ ppm ein Signal, was als Dublett von Dubletts mit $^1J_{\text{C},\text{P}} = 29$ und $^2J_{\text{C},\text{Rh}} = 2$ Hz erscheint. Die übrigen Signale der CF-Gruppen im Bereich von $\delta = 100 - 120$ ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **29** liefert, verglichen mit Verbindung **7**, weitestgehend analoge chemische Verschiebungen im entsprechenden Integralverhältnis von 3:2:2:2:2:2. Die endständige CF_3 -Gruppe der fluorierten Kette verursacht bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -81.3$ ppm ein Triplet von Triplets mit den Kopplungskonstanten $^4J_{\text{F},\text{F}} = 10$ und $^3J_{\text{F},\text{F}} = 3$ Hz.^[53] Weiterhin ist das Multiplettsignal bei $\delta = -114.2$ ppm der CF_2 -Gruppe am Ethylenspacer zuzuordnen. Die weiteren vier CF_2 -Signale bei $\delta = -122.0, -123.1, -123.7$ und -126.4 ppm können keiner eindeutigen Position in der fluorierten Kette zugeordnet werden.

Im aufgenommenen LIFDI-Massenspektrum von **29** wird der Molekülpeak bei $m/z = 660.0$ beobachtet und kann durch Übereinstimmung des gemessenen mit dem

berechneten Isotopenmuster für $C_{20}H_{23}F_{13}OPRh$ Verbindung **29** zugeordnet werden. Die isotopologe Verbindung **29'** liefert im LIFDI-Massenspektrum einen Molekülpeak bei $m/z = 661.0$ und kann über das berechnete Isotopenmuster für $C_{19}(^{13}C)H_{23}F_{13}OPRh$ Verbindung **29'** zugeordnet werden.

Das IR-Spektrum von **29** im Festkörper besitzt eine starke C–O-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1928\text{ cm}^{-1}$. Die ^{13}C –O-Bande der isotopologen Verbindung **29'** ist, wie für schwerere Bindungspartner zu erwarten, bei geringerer Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1888\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten (Abbildung 2-59).

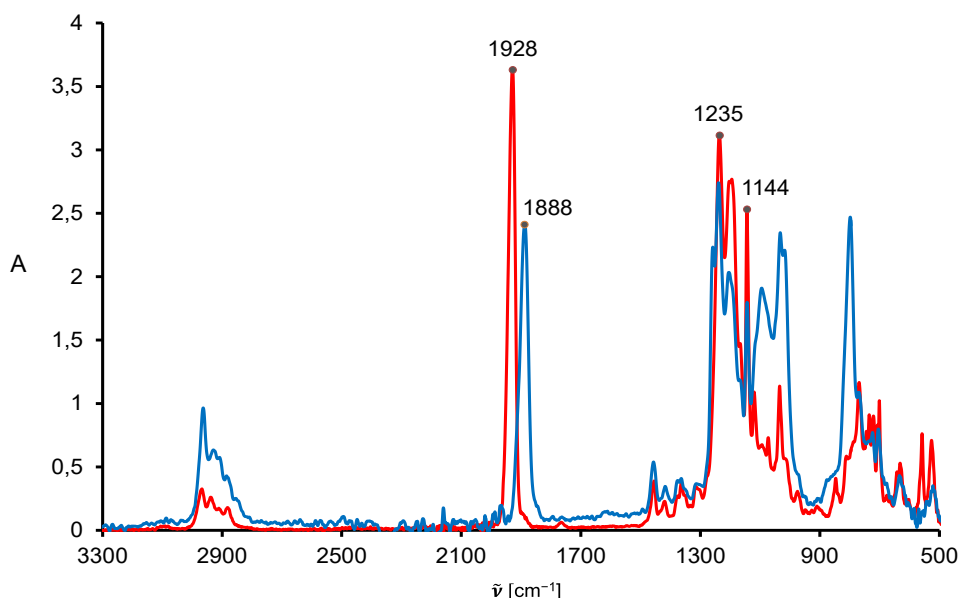


Abbildung 2-59 Vergleich der IR-Spektren der zwei Isotopologen $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(CO)(PEt_3)]$ (**29**, rot) und $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(^{13}CO)(PEt_3)]$ (**29'**, blau).

Die mit Formel VI (siehe Anhang) berechnete ^{13}C –O-Schwingungsbande beträgt $\tilde{\nu}_{ber.} = 1886\text{ cm}^{-1}$ und stimmt in typischer geringer Abweichung mit der experimentell erhaltenen Absorptionsbande überein.^[19a] Weitere Banden im Fingerprintbereich zwischen $\tilde{\nu} = 1116 - 1016$ und 797 cm^{-1} sind durch Lösungsmittelreste zu erklären, welche zum Zeitpunkt der Spektrenaufnahme noch nicht vollständig verdampft waren.

Die Verbindungen $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f17/21})(CO)_2]$ (**8** und **9**) wurden unter gleichen Bedingungen zu Komplexen $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f17/21})(CO)(PEt_3)]$ (**30** und **31**) umgesetzt.

Verbindung $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f17})(CO)(PEt_3)]$ (**30**) wird in 89 % Ausbeute als braunes Öl erhalten. Bezüglich der Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln sowie PFMC bestehen keine Unterschiede zu Verbindung **29**. Auch die analytischen Daten von **30** sind mit denen von Verbindung **29** vergleichbar. Sowohl IR- als auch UV-Vis-Spektroskopie

liefern nahezu identische Spektren. Durch die um zwei CF_2 -Einheiten verlängerte fluorierte Kette unterscheidet sich das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum geringfügig gegenüberdem von **29**. Es werden sieben Signale mit einem Integralverhältnis von 3:2:2:4:2:2:2 erhalten. Das CF_3 -Signal bei $\delta = -81.3$ ppm besitzt die typische $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz Kopplung.^[55] Die kleinere $^3J_{\text{F,F}}$ -Kopplung ist aufgrund zu geringer Auflösung des Spektrums nicht zu beobachten. Weitere Signale der CF_2 -Gruppen sind bei den chemischen Verschiebungen $\delta = -114.1, -121.8, -122.1, -123.0, -123.7$ und -126.5 ppm zu beobachten, wobei das Signal bei $\delta = -122.1$ ppm von zwei CF_2 -Einheiten gebildet wird.

Im aufgenommenen LIFDI-Massenspektrum von **30** wird der Molekülpeak bei $m/z = 760.0$ beobachtet und kann durch Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Isotopenmuster für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{F}_{17}\text{OPRh}$ Verbindung **30** zugeordnet werden.

Im Gegensatz zum öligen Charakter von **29** und **30**, wird die Verbindung mit der längsten fluorierten Kette im Cyclopentadienylrückgrat $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(\text{CO})(\text{PET}_3)]$ (**31**) als ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 96 % isoliert. Zum Zwecke der begünstigten ^{13}C -NMR-spektroskopischen Verfolgung wurde, ausgehend von einem 9:1-Gemisch aus $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(\text{CO})_2]$ (**9**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(^{13}\text{CO})_2]$ (**9'**), die ^{13}C -markierte Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(^{13}\text{CO})(\text{PET}_3)]$ (**31'**) synthetisiert. Das Verhältnis der resultierenden **31/31'**-Mischung sollte demzufolge ebenfalls 9:1 betragen. Bis auf die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten unterscheidet sich die Analytik von **31** bzw. **31'** nur wenig von den analytischen Befunden der Komplexe **29** bzw. **29'** und **30**. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **31** bzw. **31'** liefert trotz der Anzahl von neun CF_2 -Einheiten und einer CF_3 -Gruppe lediglich sechs Signale mit einem Integrationsverhältnis von 3:2:10:2:2:2. Das Signal der CF_3 -Gruppe ist als Triplett von Triplets bei $\delta = -81.3$ ppm zu beobachten und besitzt die charakteristischen Kopplungen $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz und $^3J_{\text{F,F}} = 2$ Hz.^[55] Die weiteren Signale der CF_2 -Gruppen sind bei den chemischen Verschiebungen $\delta = -114.1, -122.0, -123.0, -123.6$ und -126.5 ppm zu beobachten, wobei das Signal bei $\delta = -122.0$ ppm von fünf CF_2 -Einheiten gebildet wird. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der beschriebenen **31/31'**-Mischung kann neben der $^1J_{\text{P,Rh}}$ -Kopplung von 185 Hz auch die $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplung von 25 Hz anhand der Satelliten des Hauptsignals bei $\delta = 44.8$ ppm bestimmt werden (**Abbildung 2-60**).

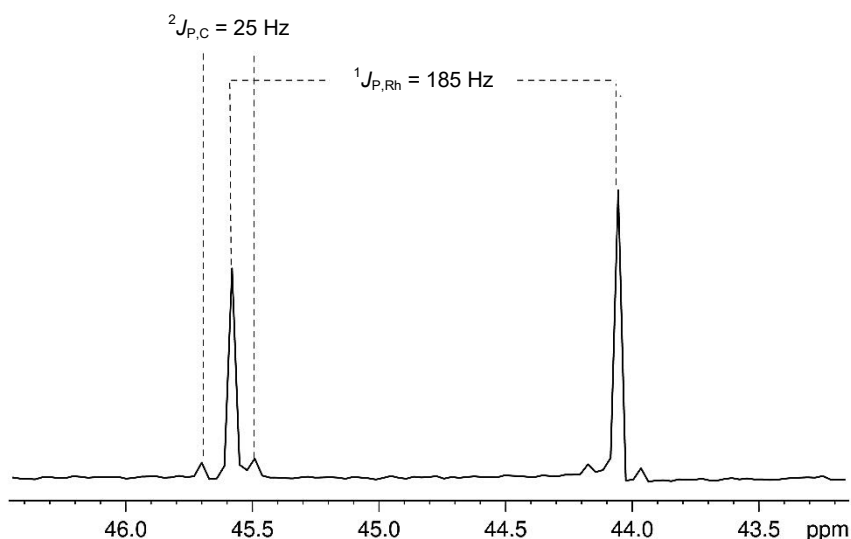


Abbildung 2-60 Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums des 9:1-Gemisches der Isotopomere $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31'**), gelöst in C_6D_6 .

Das IR-Spektrum des 9:1-Gemisches der Isotopomere **31** und **31'** besitzt die charakteristische starke C–O-Streckschwingung von **31** bei $\tilde{\nu} = 1933\text{ cm}^{-1}$ und die C–F-Banden bei $\tilde{\nu} = 1240 - 1151\text{ cm}^{-1}$ (**Abbildung 2-61**). Verursacht durch die ^{13}C –O-Streckschwingung von Verbindung **31'** kann zusätzlich eine Schulter bei $\tilde{\nu} = 1885\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Die theoretische Lage der ^{13}C –O-Bande wird mit Hilfe der Formel **VI** (siehe Anhang) zu $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 1891\text{ cm}^{-1}$ errechnet.

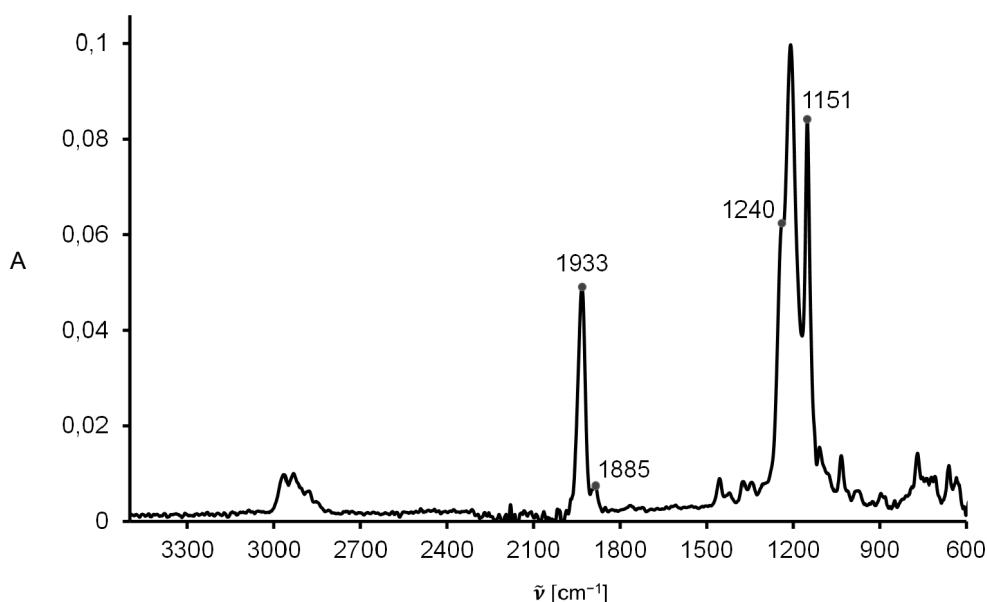


Abbildung 2-61 IR-Spektrum im Festkörper des 9:1-Stoffgemisches der Isotopomere $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31'**).

Eine massenspektrometrische Analyse erfolgte von Verbindung **31** mittels LIFDI-MS. Bei $m/z = 860.0$ wird der Molekülpeak beobachtet und kann durch Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Isotopenmuster für $C_{24}H_{23}F_{21}OPRh$ Verbindung **31** zugeordnet werden.

C–H-Aktivierung von C_6H_6 und Toluol

Bei der Synthese des fluorierten Metallkomplexes $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PEt_3)]$ (**31**) und der bereits bekannten Spezies $[RhCp(CO)(PEt_3)]$ (**32**)^[18b] findet eine C–H-Aktivierung des jeweilig eingesetzten Lösungsmittels statt. Im Falle der Synthese von **31** in Benzol wird ein Solventmolekül oxidativ addiert und $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(H)(Ph)(PEt_3)]$ (**33**) gebildet (Abbildung 2-62).^[93]

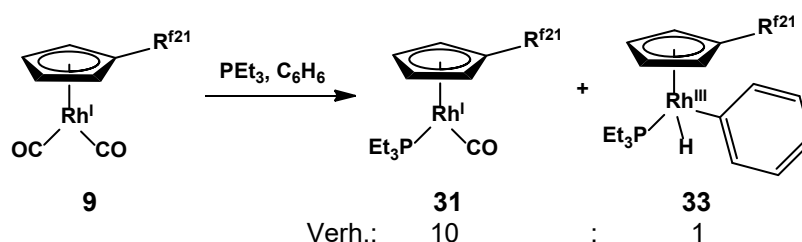


Abbildung 2-62 Reaktionsschema der C–H-Aktivierung von Benzol unter Generierung der Hydridospezies $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(H)(Ph)(PEt_3)]$ (**33**).

Analog dazu kann bei der Synthese des unfluorierten Komplexes **32** in Toluol die C–H-Aktivierung des Lösungsmittels beobachtet werden, wobei die Bildung von $[RhCp(H)(Tolyl)(PEt_3)]$ (**34**) vermutet wird.^[93a] In beiden Fällen wird die Reaktionslösung für drei Stunden bestrahlt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der jeweilige Rückstand in C_6D_6 gelöst. In dem jeweiligen 1H -NMR-Spektrum wird im Hochfeldbereich ein Hydridsignal beobachtet und ein Verhältnis von **31** bzw. **32** zur Hydridospezies **33** bzw. **34** von etwa 10 : 1 bestimmt. Das Signal für den Hydridoligand der fluorierten Spezies **33** ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -13.79$ ppm zu beobachten und die Kopplungskonstanten des Dublett von Dubletts zu $^1J_{H,Rh} = 38.9$ Hz und $^2J_{H,P} = 30.8$ Hz bestimmbar (Abbildung 2-63).^[93] Die zu Multipletts aufgespaltenen aromatischen Signale im Bereich des deuterierten Lösungsmittels bei $\delta = 7.57$ und 7.02 ppm werden dem C_6H_5 -Liganden in **33** zugeordnet. Das Signal für den Hydridoligand entspricht im Vergleich zu den aromatischen Signalen dem Integral von

einem einzelnen Proton. Weitere Protonensignale der Verbindung **33** werden vom Hauptprodukt **31** überlagert. Die Isolierung von **33** misslingt vermutlich aufgrund der sehr geringen vorliegenden Menge. Das charakteristische Hydridsignal des unfluorierten Hydridokomplexes $[\text{RhCp}(\text{H})(\text{Tolyl})(\text{PEt}_3)]$ (**34**) ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -13.76$ ppm mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{H,Rh}} = 38.5$ Hz und $^2J_{\text{H,P}} = 30.0$ Hz zu finden.^[93a]

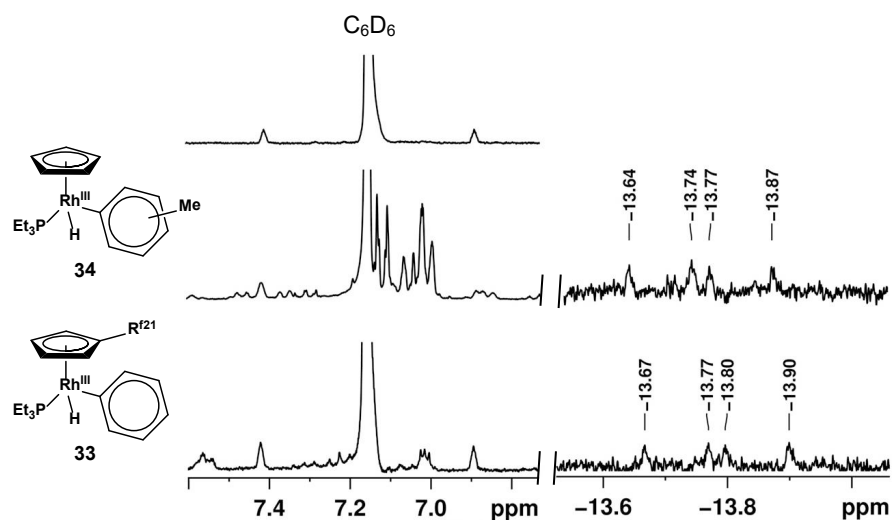


Abbildung 2-63 Ausschnitt und Vergleich der Signalsätze im ^1H -NMR-Spektrum, welche $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{H})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)]$ (**33**) und $[\text{RhCp}(\text{H})(\text{Tolyl})(\text{PEt}_3)]$ (**34**) zugeordnet werden.

Im aromatischen Resonanzbereich werden zwischen $\delta = 7.48 - 7.00$ ppm mehrere Multiplettsignale durch den Tolyl-Liganden verursacht. Das Hydridsignal entspricht im Vergleich zu den aromatischen Signalen dem Integral von einem einzelnen Proton. Im Falle des unfluorierten Komplexes **34** kann zusätzlich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 26.7$ ppm ($^1J_{\text{P,Rh}} = 146$ Hz) beobachtet werden, welches dem PEt_3 -Liganden zugeordnet werden kann.^[13k, 93d, 94] Die vergleichbare Verbindung $[\text{RhCp}(\text{H})(\text{Tolyl})(\text{PMe}_3)]$ wurde von der Arbeitsgruppe um PERUTZ bei -60 °C photolytisch durch die Reaktion von $[\text{RhCp}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ mit Toluol erhalten.^[28b]

Die gezielte stöchiometrische Umsetzung von Verbindung **31** mit C_6H_6 in PFMC liefert dagegen keine vergleichbare Hydridospezies (**Abbildung 2-64**), wonach keine weiteren analytischen Daten von Verbindung **33** zugänglich waren.

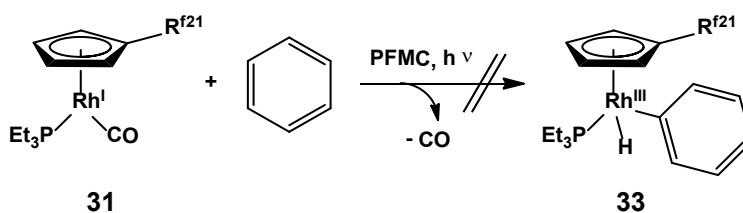


Abbildung 2-64 Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**) mit C_6H_6 im stöchiometrischen Verhältnis.

Alle drei Komplexe **29**, **30** und **31** zeigen Reaktivität in einer C–H-Bindungsaktivierung gegenüber ausgewählten Cycloalkanen. Bei photolytischer Umsetzung kommt es zur einfachen oder mehrfachen Dehydrierung des eingesetzten Substrates (**Abbildung 2-65**).

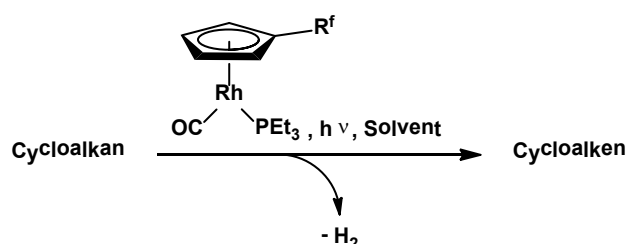


Abbildung 2-65 Allgemeines Reaktionsschema zur Dehydrierung von Cycloalkanen unter Verwendung der Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29** - **31**).

Die beobachteten Reaktionen verlaufen teilweise katalytisch und sollen mit weiteren Aktivitätsstudien an Komplexen mit einem Fluoranteil von $w_{\text{F}} > 60\%$ im späteren Kapitel **2.2.4** verglichen werden. Die ausführliche Behandlung der Synthese der besagten hochfluorierten Rhodiumkomplexe geschieht zuvor in Kapitel **2.2.3.3**.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) mit MeI

In Kapitel **2.2.1.1** wurde von der Reaktion von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit MeI berichtet. Der daraus resultierende Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{COMe})(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**) wurde umfangreich charakterisiert und auf Reaktivität getestet. In Analogie zu den obigen Resultaten wird der Phosphan-Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) bei Raumtemperatur mit Methyljodid zu $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) umgesetzt und als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 97 % erhalten (**Abbildung 2-66**).

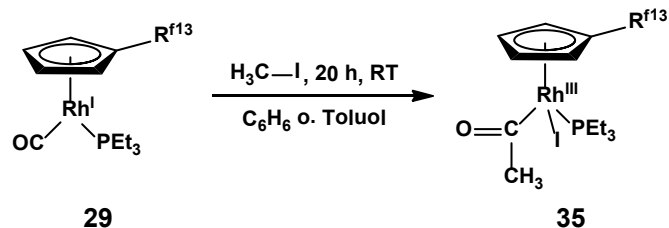


Abbildung 2-66 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**), in Benzol oder Toluol.

Verbindung **35** ist gut in gängigen Lösungsmitteln wie THF, Benzol, Toluol und Hexan löslich. Im perfluorierten Lösungsmittel PFMC löst sich **35** dagegen nur sehr schlecht, was unter anderem auf den geringen prozentualen Fluorgehalt von $w_{\text{F}} = 30.8 \%$ zurückzuführen ist. Die isotopologe Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35-¹³CO**) kann unter Verwendung des ^{13}CO -markierten Komplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29'**) dargestellt werden. Das in acetylischer CH_3 -Position markierte Isotopolog $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO}^{13}\text{CH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35-¹³CH₃**) ist durch Verwendung von ^{13}C -MeI erhältlich. Die drei Verbindungen **35**, **35-¹³CO** und **35-¹³CH₃** konnten mittels NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Spektren sind bis auf isotonenbedingte charakteristische Unterschiede untereinander vergleichbar. Wie zu erwarten, lassen sich zwischen **35** und **35-¹³CO** deutliche Unterschiede in der IR-Bandenlage der C–O-Streckschwingung der Acetyleinheit feststellen (**Abbildung 2-67**).

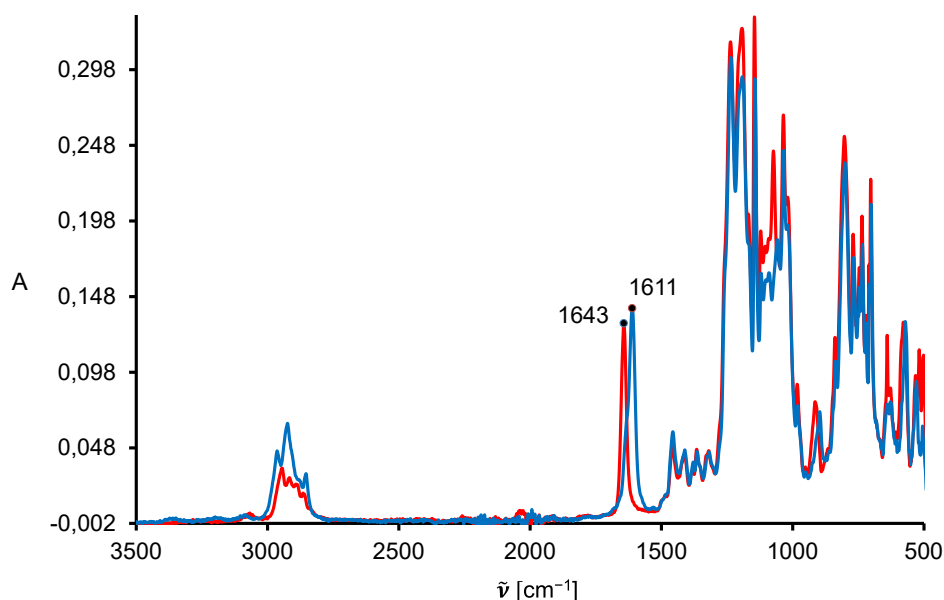


Abbildung 2-67 IR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**, rot) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35-¹³CO**, blau).

Die Bande von **35** ist bei der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1643 \text{ cm}^{-1}$ und die des Isotopologen **35- ^{13}CO** bei $\tilde{\nu} = 1611 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.^[95] Die theoretische Bandenlage wird mit Formel VI (siehe Anhang) zu $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 1607 \text{ cm}^{-1}$ berechnet und stimmt damit in geringer Abweichung mit der experimentell erhaltenen Wellenzahl überein. Die C–F-Schwingungsbanden sowohl von Verbindung **35** als auch von dessen Isotopologen **35- ^{13}CO** und **35- $^{13}\text{CH}_3$** sind bei $\tilde{\nu} = 1240$ und 1030 cm^{-1} zu finden. Die CH_3 -Gruppe der Acetyl-Einheit der drei Isotopologen **35**, **35- ^{13}CO** und **35- $^{13}\text{CH}_3$** ist im ^1H -NMR-Spektrum jeweils bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \approx 3.1 \text{ ppm}$ zu beobachten (Abbildung 2-68).

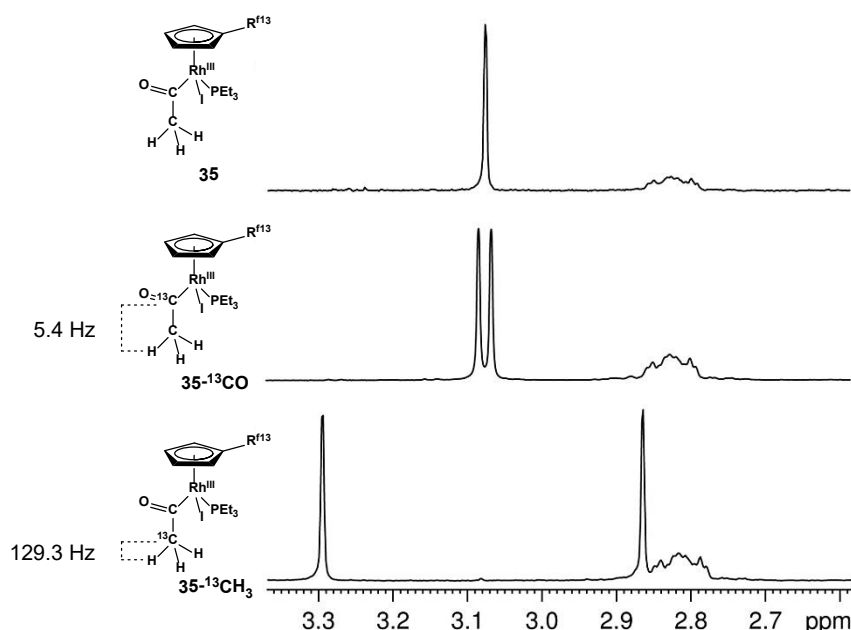


Abbildung 2-68 Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)\text{I}(\text{PEt}_3)]$ (**35**, oben) und der Isotopologen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{COCH}_3)\text{I}(\text{PEt}_3)]$ (**35- ^{13}CO** , mittig) sowie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO}^{13}\text{CH}_3)\text{I}(\text{PEt}_3)]$ (**35- $^{13}\text{CH}_3$** , unten) im Bereich des CH_3 -Signals bei $\delta \approx 3.1 \text{ ppm}$.

Die $^2J_{\text{H,C}}$ -Kopplung zur C=O-Gruppe wird aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **35- ^{13}CO** mit 5.4 Hz bestimmt. Die Kopplung vom ^{13}C -Kern in **35- $^{13}\text{CH}_3$** bewirkt eine charakteristische Dublettaufspaltung des Signals bei $\delta \approx 3.1 \text{ ppm}$ von $^1J_{\text{H,C}} = 129.3 \text{ Hz}$. Die Kopplungskonstanten sind mit denen der Komplexe *trans*- $[\text{Rh}(\text{COCH}_3)\text{I}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{PEt}_3)_2]$, *trans*- $[\text{Rh}(^{13}\text{COCH}_3)\text{I}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{PEt}_3)_2]$ und *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO}^{13}\text{CH}_3)\text{I}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})(\text{PEt}_3)_2]$, die ähnliche Bindungsverhältnisse besitzen, und weiteren vergleichbar.^[64, 96] Die vier Protonen des Cyclopentadienylrings in **35**, **35- ^{13}CO** und **35- $^{13}\text{CH}_3$** erzeugen je ein komplex aufgespaltenes Signal bei den chemischen

Verschiebungen von $\delta = 4.79$, 4.62, 4.59 und 4.54 ppm. Die CH_2 -Gruppen der Spacereinheit der fluorierten Seitenkette bilden die ligandentypischen Multiplettsignale bei $\delta = 2.82$ und 2.14 ppm. Die Protonen der Phosphan-gebundenen Methylengruppen sind prochiral und bedingen durch ihre sterische Inäquivalenz zwei Signalsätze gleicher Intensität mit Dacheffekt (**Abbildung 2-69**).

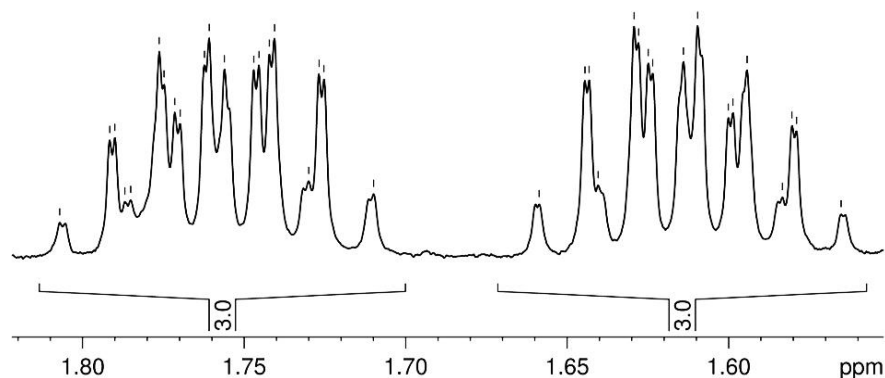


Abbildung 2-69 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrums (500 MHz) von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) in C_6D_6 .

Die Messung von ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **35** bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen zeigt, dass wie erwartet keine Kopplung zwischen den Multiplettsignalen existiert und es sich folglich um keine Dublettaufspaltung handelt. Dieser Zusammenhang unterstreicht erneut die Inäquivalenz der beiden betrachteten Protonen. Das Signal der drei Methylgruppen ($-\text{CH}_3$) der Ethylreste bei $\delta = 0.77$ ppm erscheint aufgrund der Kopplung zu jeweils einer benachbarten Methylengruppe ($\text{P}-\text{CH}_2-$) und zum Phosphoratom als ein Dublett vom Triplet. Die größere Dublettaufspaltung wird durch die $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung erzeugt und beträgt 16.0 Hz. Die Triplettaufspaltung ist auf die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zu Protonen der Methylengruppe mit 7.5 Hz zurückzuführen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** wird ein Signal als Dublett von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 232.4$ ppm beobachtet, welches von der CO-Gruppe herrührt. Es lassen sich die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Rh,C}} = 27$ Hz und $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz bestimmen. Die vier magnetisch inäquivalenten CH-Gruppen des Cyclopentadienylrings verursachen im eindimensionalen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vier einzelne Signale. Mit Hilfe eines C,H-HSQC -NMR-Spektrums kann die Konnektivität der Kohlenstoffkerne zu den Protonensignalen bestätigt werden (**Abbildung 2-70**).

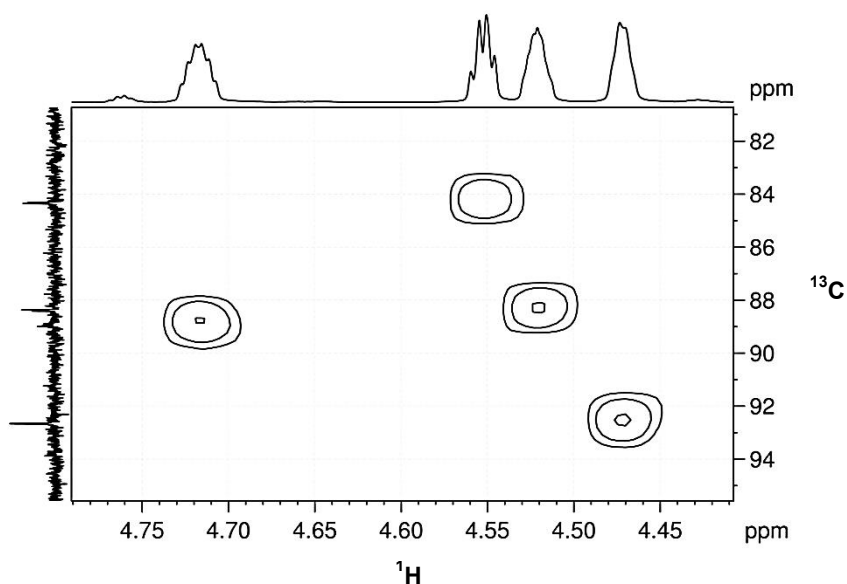


Abbildung 2-70 Ausschnitt aus dem C,H-HSQC-NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**); externe Spektrenprojektion der Achsen im Bereich der Resonanzsignale des Cyclopentadienylrings.

Das Signal des quartären C-Atoms im Cyclopentadienylring wird über ein C,H-HMBC-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 115.7$ ppm ermittelt, da hier die Korrelation mehrerer CH-Gruppen im Ringsystem zu Kopplungen über mehrere Bindungen beobachtet werden können (**Abbildung 2-71**).

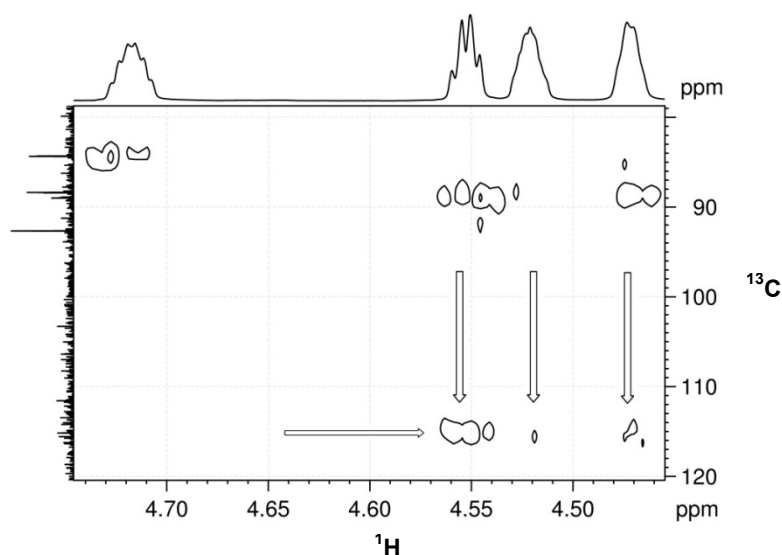


Abbildung 2-71 Ausschnitt aus dem C,H-HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**); externe Spektrenprojektion der Achsen und Multibond-Korrelation zum quartären Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylrings.

Das Signal der Acetyl-CH₃-Gruppe ist im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **35**- $^{13}\text{CH}_3$ bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 55.6$ ppm zu beobachten und zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{C,Rh}} = 1$ Hz aufgespalten.^[97] Eine Nachbarschaft der CH₃-Gruppe zur C=O-Einheit kann anhand des erzeugten Krosspeaks im HMBC-Spektrum von Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(^{13}\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**- ^{13}CO) bestätigt werden (**Abbildung 2-72**).

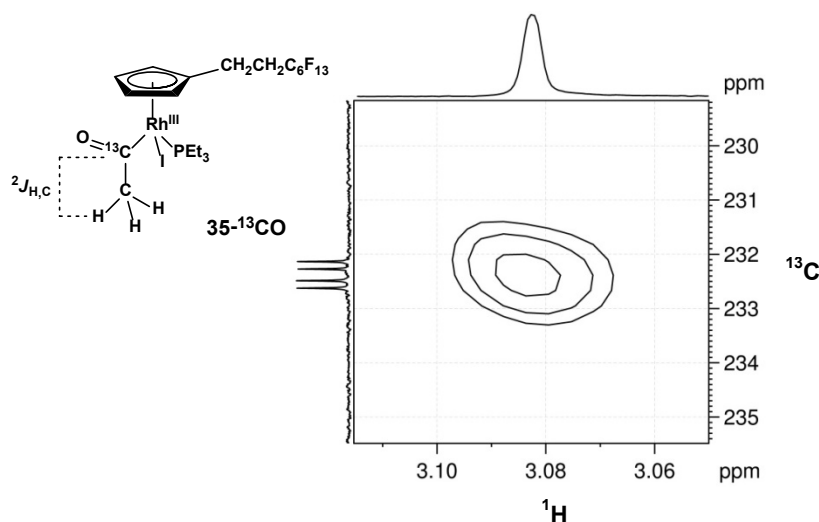


Abbildung 2-72 Ausschnitt aus dem C,H-HMBC-NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}3})(^{13}\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**- ^{13}CO), externe Spektrenprojektion der Achsen und die $^2J_{\text{C,H}}$ -Korrelation zwischen der CH₃- und CO-Gruppe der Acetyleinheit.

Die ebenfalls erkennbare Dublett von Dublettstruktur des ^{13}CO -Signals in der ^{13}C -Domäne ist den bereits beschriebenen Kernspinkopplungen zum Rhodiumzentrum $^1J(^{13}\text{C}-^{103}\text{Rh})$ und Phosphoratom $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ geschuldet. Mit Hilfe des C,H-HSQC-NMR-Spektrums lassen sich ferner alle weiteren ^{13}C -Signale zuordnen. Bei $\delta = 31.1$ ppm ist das Signal der Methyleinheit in direkter Nachbarschaft zur fluorierten Kette zu beobachten. Das Methylensignal der Phosphor-gebundenen Ethylreste erzeugt ein Multiplettsignal bei $\delta = 21.0$ ppm. Die zur Cyclopentadienyleinheit benachbarten CH₂-Gruppe ist bei $\delta = 20.3$ ppm zu finden. Das Multiplettsignal der Methylgruppen der Phosphor-gebundenen Ethylreste wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.0$ ppm detektiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal als Dublett von Dubletts bei $\delta = 40.9$ ppm verursacht. Neben der größeren $^1J_{\text{P,Rh}}$ -Kopplung von 163 Hz ist die $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplung von 10 Hz zu beobachten, welche bereits im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der CO-Gruppe bestimmt werden konnte. Die Signallage und -aufspaltung im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum ist mit denen der bereits beschriebenen Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) vergleichbar.

Bei der Synthese von Verbindung **35** kommt es zur Insertion des Carbonylliganden in die Rh–C-Bindung und somit zur C–C-Bindungsknüpfung. In Gegenwart freier CO-Moleküle könnte es am Zentralmetall zur reduktiven Eliminierung und Freisetzung des Carbonsäurehalogenids Acetyliodid kommen. Wie schon in **Kapitel 2.2.1.1** beschrieben, wurde Acetyliodid industriell bis 1996 katalytisch im Monsantoverfahren erzeugt, um Essigsäure in großem Maßstab zu synthetisieren.^[69] Im Folgenden soll daher geprüft werden, ob eine photokatalytische Umsetzung von CO(g) und Methyljodid am Rhodiumzentrum in einem geschlossenen Zyklus möglich ist.^[7a]

Die 60-minütige Bestrahlung einer C_6D_6 -Lösung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) in Anwesenheit von ca. 1 bar CO(g) und Methyljodid im Überschuss führt zur unterstöchiometrischen Bildung der Produkte $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) und Acetyliodid (**Abbildung 2-73**).

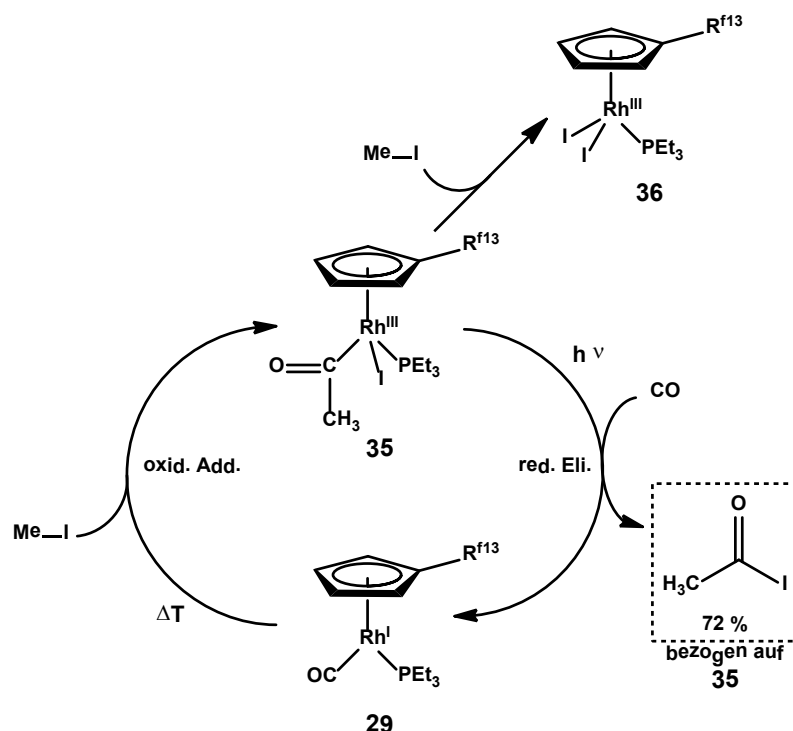


Abbildung 2-73 Reaktivität des Komplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) unter Bestrahlung in Anwesenheit von MeI und CO.

Das dem Acetyliodid zugeordnete Singulettssignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.27$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum kann zur Bestimmung der Ausbeute herangezogen werden.^[98] Da es während der Bestrahlung teilweise zur Zersetzung des

Ausgangskomplexes **35** kommt, können dessen Protonensignale nach Beendigung der Bestrahlung nicht zur Bestimmung des Umsatzes verwendet werden. Im Vergleich zum unveränderten Resonanzsignal von Silikonfett bei $\delta = 0.29$ ppm, welches in geringen Mengen im Reaktionsgemisch enthalten, aber nicht an der Reaktion beteiligt ist, kann die Menge an Acetyl iodid mit 72 % (bezogen auf **35**) bestimmt werden. Es wird weiterhin die Bildung von Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{I})_2(\text{PEt}_3)]$ (**36**) beobachtet, welches vermutlich durch die Reaktion von **35** mit anwesendem Methyl iodid gebildet wird.^[71b, 99] Alle Protonensignale für die Rh(III)-Verbindung **36** wurden mit Hilfe von ^1H -COSY- und ^1H -NOESY-Spektren zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden zwei voneinander separierte Signale bei $\delta = 4.84$ und 4.43 ppm von den Protonen des Cyclopentadienylfragmentes verursacht. Die Ethylenspacereinheit bildet zwei charakteristische Multiplettsignale bei $\delta = 2.89$ und 2.23 ppm. Eine mittels NOESY-Spektrum ermittelte Konnektivität zum Rhodium-gebundenen Triethylphosphan kann für die kompliziert aufgespaltenen Signale bei $\delta = 1.85$ und 0.71 ppm beobachtet werden. Mit einem Verhältnis von 2 : 3 handelt es sich um je drei Methylen- und Methylgruppen am Phosphoratom. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird ein charakteristisches Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 32.6$ ppm und einer Aufspaltung von $^1J_{\text{P,Rh}} = 134$ Hz ermittelt.^[99b] Im Zuge der Darstellung von **36** wird zudem die gleichzeitige Bildung von Aceton vermutet. Dieses kann jedoch weder ^1H -NMR-spektroskopisch noch mittels GC/MS-Untersuchungen in der Reaktionslösung beobachtet werden. Anstelle dessen wird die Bildung freien Ligandvorläufers $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f13}}$ (**3**) im ^1H -NMR- sowie im GC/MS-Spektrum beobachtet. Wie aus Untersuchungen der Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{CO})_2]$ (**7 - 9**) bekannt ist (siehe **Kap. 2.2.1**), kann die Anwesenheit von Aceton zu einer Zersetzung der Komplexe führen, was die Bildung des freien Ligandvorläufers erklären würde und die Bildung von Aceton indirekt vermuten lässt.

Erfolgt die Bestrahlung von Verbindung **35** in Abwesenheit von Methyl iodid und CO, kommt es zur Bildung der bekannten Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) (**Abbildung 2-74**). Komplex **29** wurde eindeutig mittels bekannter Signallage im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektrum identifiziert. Die simultane Bildung von reduktiv eliminiertem Methyl iodid kann im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum anhand des Singulettsignals mit der charakteristischen Verschiebung bei $\delta = -24.4$ ppm beobachtet werden.

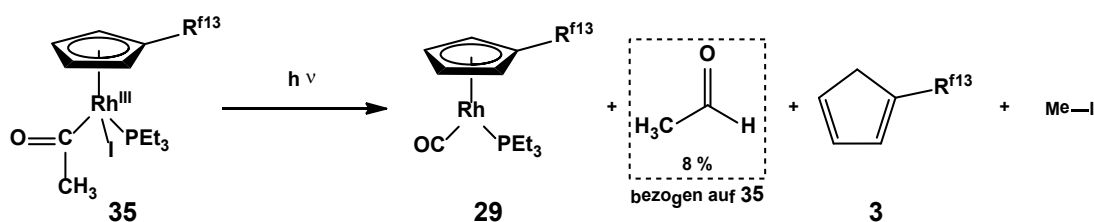


Abbildung 2-74 Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) in Abwesenheit weiterer Substrate. Eine Zersetzung erfolgt teilweise durch intramolekulare C–H-Aktivierung der Liganden PEt_3 und $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird ferner die Bildung von Acetaldehyd mit einer Menge von 8 % bezogen auf die eingesetzte Menge von Komplex **35** beobachtet; dieses erzeugt ein Quartettsignal bei $\delta = 9.12$ ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz). Weiterhin ist die Bildung freien Ligandvorläufers $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f13}}$ (**3**) mittels ^1H -NMR- und GC-MS-Analyse nachweisbar. Darüber hinaus können sehr geringe Mengen eines Rhodium-Phosphan-Hydridokomplexes ausgemacht werden. Die Rh–P-Konnektivität kann aus dem Hydridsignal im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -12.83$ ppm vermutet werden, da typische Kopplungskonstanten zum ^{103}Rh -Kern und ^{31}P -Kern auftreten. Sie werden mit $^1J_{\text{H,Rh}} = 36.3$ Hz und $^2J_{\text{H,P}} = 14.8$ Hz bestimmt, was vermuten lässt, dass ein Hydridokomplex der Art $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})_2(\text{PR}_3)]$ (R = unbekannter Alkylrest) vorliegt.^[71b] Die $^2J_{\text{H,P}}$ -Kopplung kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Dublett von Dublettsignal bei $\delta = 20.8$ ppm wiedergefunden werden. Die größere Kopplung beträgt $^1J_{\text{P,Rh}} = 114$ Hz und ist typisch für Rh(III)-Spezies dieser Art; bspw. $[\text{RhCp}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)]$. Die Isolierung des gebildeten Hydridokomplexes gelang bisher nicht, da nur sehr geringe Mengen über eine vergleichsweise lange Bestrahlungsdauer erzeugt wurden und ein rascher Zersetzungsprozess beim Versuch der Isolierung beobachtet wurde.

Es kann vermutet werden, dass eine intramolekulare Zersetzungsreaktion mit Protonen der Ethylenreste des Phosphanliganden stattfindet.^[100] Nach reduktiver Eliminierung von MeCOI , einem bekannten Zwischenprodukt des Monsantozyklus^[7a], kommt es vermutlich zur C–H-Aktivierung des Phosphanrestes in β -Position zum Rhodiumzentrum und zur Bildung einer Rhodium-Hydridospezies (**Abbildung 2-75**). Aufgrund einer anschließenden Reaktion mit *in situ* generierten MeCOI -Molekülen lässt sich die Bildung von Acetaldehyd nachvollziehen. Weitere Produkte können nicht charakterisiert werden.

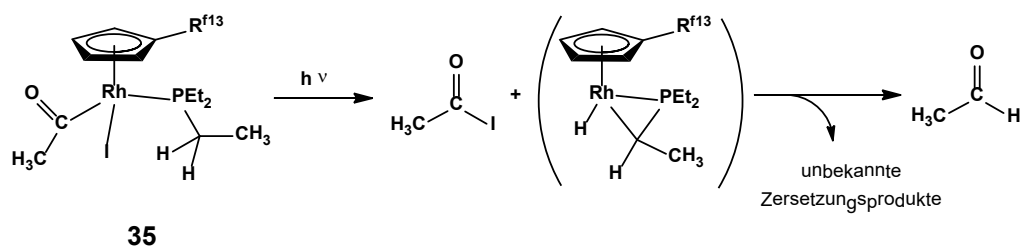


Abbildung 2-75 Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COMe})(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) unter Bildung von Acetaldehyd über eine Rhodium-Hydridospezies und MeCOI .

Nach der Bestrahlung des ^{13}C -markierten Komplexes **35**- ^{13}CO kann im ^1H -NMR-Spektrum die Bildung des freiwerdenden Aldehyds $\text{CH}_3\text{-(}^{13}\text{C=O)-H}$ beobachtet werden (**Abbildung 2-76**). Das Quartettsignal bei $\delta = 9.12$ ppm unterliegt folglich einer charakteristischen Dublettkopplung zum ^{13}C -Kern von $^1J_{\text{H,C}} = 171$ Hz.

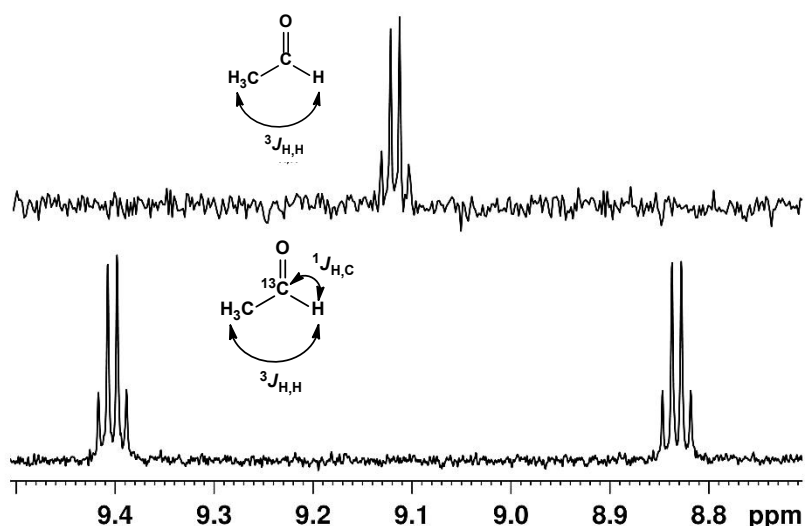


Abbildung 2-76 Vergleich des aldehydischen Protonensignals im ^1H -NMR-Spektrum. Bildung von Acetaldehyd durch Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) (oben) und dem ^{13}CO -markierten Analogon **35**- ^{13}CO (unten).

Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR Spektrums der photochemischen Zersetzung von **35** überlagern sich eine große Anzahl von Signalsätzen. Die Zuordnung des CH_3 -Protonensignals von $\text{CH}_3(^{13}\text{C=O})\text{H}$ erfolgt über die gemeinsame Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz im Dublettsignal bei $\delta = 1.39$ ppm (**Abbildung 2-77**).

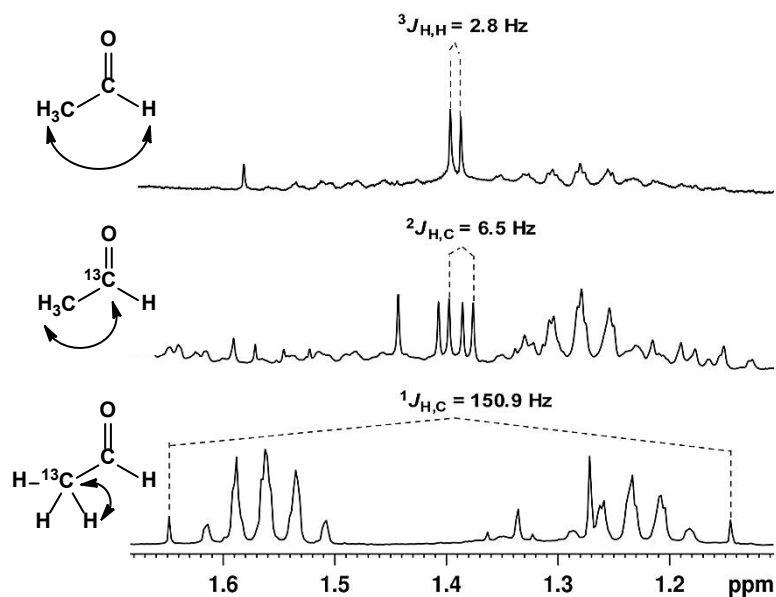


Abbildung 2-77 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum: CH_3 -Signal des gebildeten Acetaldehyds durch Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) (oben), **35**- ^{13}CO (mittig) sowie dem $^{13}\text{CH}_3$ -markierten Analogon **35**- $^{13}\text{CH}_3$ (unten).

Durch Bestrahlung von **35**- ^{13}CO und **35**- $^{13}\text{CH}_3$ wird das entsprechend analoge Molekül $\text{CH}_3(^{13}\text{C}=\text{O})\text{H}$ bzw. $^{13}\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{H}$ gebildet. Die Kopplungen lassen sich anhand der Aufspaltung des jeweils resultierenden Methylsignals mit $^2J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$ bzw. $^1J_{\text{H,H}} = 150.9 \text{ Hz}$ bestimmen.

Trotz der beobachteten intramolekularen Zersetzung von **35** bei Bestrahlung soll dieser in PFMC und der Gegenwart von Cyclohexan (100 : 1) umgesetzt werden, mit dem Ziel eine C–H-Aktivierung und -Funktionalisierung zu ermöglichen (**Abbildung 2-78**).

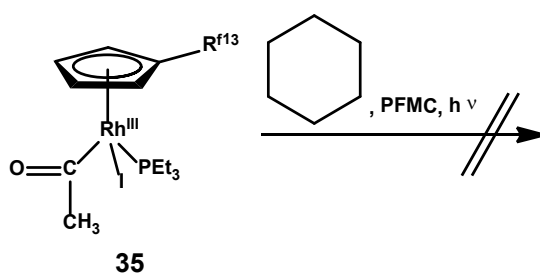


Abbildung 2-78 Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**) in Gegenwart von Cyclohexan, gelöst in PFMC.

Die Reaktionslösung wird nach 16-stündiger Bestrahlung ^1H -NMR-spektroskopisch und mittels GC/MS untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum kann die Bildung des Diiodo-Komplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{I})_2(\text{PEt}_3)]$ (**36**) beobachtet werden. Dieser konnte in vorherigen Versuchen lediglich unter Bestrahlung in Anwesenheit von Methyljodid

erhalten werden. Die Bildung von **36** liefert einen Hinweis auf eine mögliche Beteiligung von Cyclohexan an der Zersetzungsreaktion von Verbindung **35**. Weiterhin kann jedoch kein Produkt beobachtet werden, welches durch eine direkte C–H-Aktivierung von Cyclohexan zu erwarten wäre.

2.2.3.3 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}17/21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**37** und **38**)

Das angestrebte Ziel, Übergangsmetallkomplexe zu erhalten deren Löslichkeit in einem PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch ausschließlich auf die fluorierte Phase beschränkt ist, kann über die Einfuhr von hochfluorierten Phosphanliganden erreicht werden. Die Darstellung solcher Komplexe erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von HERRERA und Mitarbeitern, die bereits von der Synthese des analogen Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) berichteten.^[27a]

Durch Umsetzung des Ligandvorläufers $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ (**6**) mit dem bereits beschriebenen Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}17})(\text{CO})_2]$ (**8**, Kap. 2.2.1) bei 80 °C in PFMC ist die hochfluorierte Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}17})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**37**) zugänglich (Abbildung 2-79).

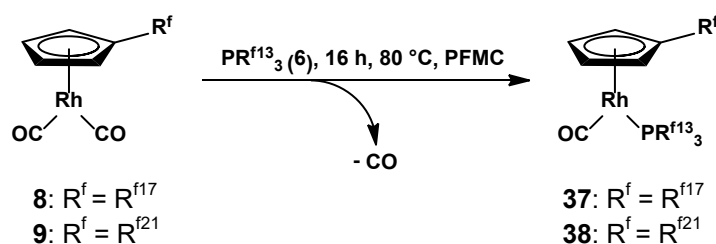


Abbildung 2-79 Synthese der hochfluorierten Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}17})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**37**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**)^[27a] in PFMC.

Wie mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zu beobachten ist, verschwindet mit der Zeit das von **6** verursachte breite Multiplettsignal bei $\delta = -25.3$ ppm (Abbildung 2-80). Gleichzeitig erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 45.2$ ppm ein Dublett mit einer charakteristischen Aufspaltung von $^1J_{\text{P,Rh}} = 201$ Hz, welches von Komplex **37** erzeugt wird. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden ist eine vollständige Umsetzung erreicht und Verbindung **37** kann als gelber Feststoff mit 18 % Ausbeute isoliert werden.

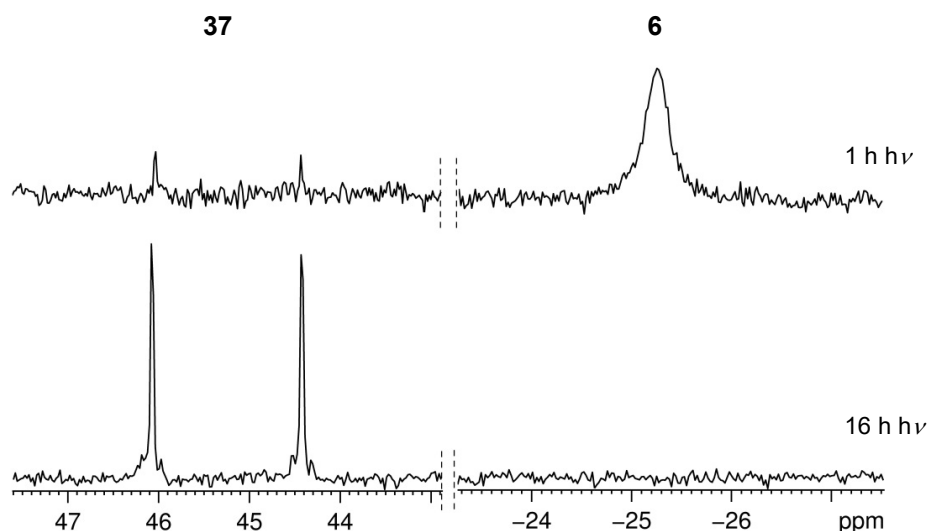


Abbildung 2-80 Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Reaktionskontrolle von $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ (**6**) mit $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})_2]$ (**8**) unter Bildung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{fl}3})_3]$ (**37**) nach einer Std. bei 80 °C (oben) und nach 16 Std. bei 80 °C (unten).

Die geringe Ausbeute ist auf die Bildung eines weiteren Produktes zurückzuführen. Während der Aufarbeitung kristallisiert das Homokupplungsprodukt $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ ($\text{R}^{\text{fl}3}\text{-R}^{\text{fl}3}$) in Form weißer Kristalle spontan aus der eingedampften PFMC-Reaktionslösung aus; der Mechanismus zu dessen Entstehung wurde jedoch nicht untersucht.^[101] Verbindung **37** besitzt einen prozentualen Fluorgehalt von $w_{\text{F}} = 62\%$ und ist damit, wie zu erwarten, nicht in unfluorierten Lösungsmitteln löslich. Im Zweiphasengemisch von PFMC und Toluol löst sich **37** ausschließlich in der perfluorierten Phase (**Abbildung 2-81**).

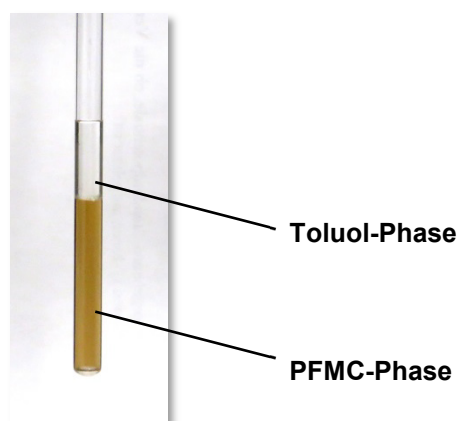


Abbildung 2-81 Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{fl}3})_3]$ (**37**) vollständig gelöst in der PFMC-Phase eines PFMC/Toluol-Zweiphasengemisches.

Die Charakterisierung von Verbindung **37** erfolgte zusätzlich zur $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung auch mittels ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie IR- und

UV-Vis-Spektroskopie. Alle Untersuchungen in flüssiger Phase wurden in PFMC durchgeführt; als externe Referenz in NMR-spektroskopischen Untersuchungen diente eine geschlossene C₆D₆-Kapillare. Typisch für Halbsandwichkomplexe verursachen die Cyclopentadienylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum zwei triplettartige Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.23$ und 5.03 ppm mit einer scheinbaren Kopplung von $J_{H,H} = 2.1$ Hz. Die CH₂-Gruppe am Cp-Ring liefert ein Multiplettsignal bei $\delta = 2.63$ ppm. Insgesamt vier CH₂-Gruppen der fluorierten Ketten im Molekül mit direkter Bindung zur CF₂-Gruppe liefern ein gemeinsames, sehr breites Multiplettsignal bei $\delta = 2.40$ ppm. Drei Phosphor-gebundene CH₂-Gruppen verursachen ein weiteres Multiplettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.97$ ppm. Die Signale von **37** im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum werden von den Signalen des perfluorierten Lösungsmittels stark überlagert. Das Signal des terminal gebundenen CO-Liganden ist dennoch bei der charakteristischen Verschiebung von $\delta = 193.8$ ppm mit einer zweifachen Dublettaufspaltung auszumachen. Die Kopplungskonstanten besitzen mit $^1J_{C,Rh} = 84$ Hz und $^2J_{C,P} = 26$ Hz vergleichbare Größe wie die der beschriebenen Komplexe [Rh(η^5 -C₅H₄R^f)(CO)(PEt₃)] (**29** - **31**) in **Kapitel 2.2.3.2**. Das IR-Spektrum liefert unter anderem eine C–O-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1965$ cm⁻¹. Verglichen mit den C–O-Banden der Komplexe **29** - **31** im Bereich von $\tilde{\nu} = 1928$ - 1933 cm⁻¹ ist in Komplex **37** der Einfluss dreier fluorierter Ketten am benachbarten P-Atom deutlich zu erkennen. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen um ca. $\Delta\tilde{\nu} = 30$ cm⁻¹ ist auf deren elektronenziehende Eigenschaften zurückzuführen und durch die C₂-Spacereinheiten nicht vollständig abschirmbar. Die Verringerung der Elektronendichte am Zentralmetall bewirkt eine Schwächung der M→ π^* -CO-Rückbindung (siehe **Kap. 2.2.1**, **Abbildung 2-8**) und damit eine Verstärkung der C–O-Bindung mit einem daraus resultierenden kleineren C–O-Bindungsabstand. Die C–F-Streckschwingungsbanden von **37** liegen im zu erwartenden Bereich von $\tilde{\nu} = 1234$ - 1140 cm⁻¹. Ergänzend zur Charakterisierung optischer Eigenschaften liefert **37** ein UV-Vis-Spektrum mit Absorptionsbanden im nahen und fernen UV-Bereich (**Abbildung 2-82**).

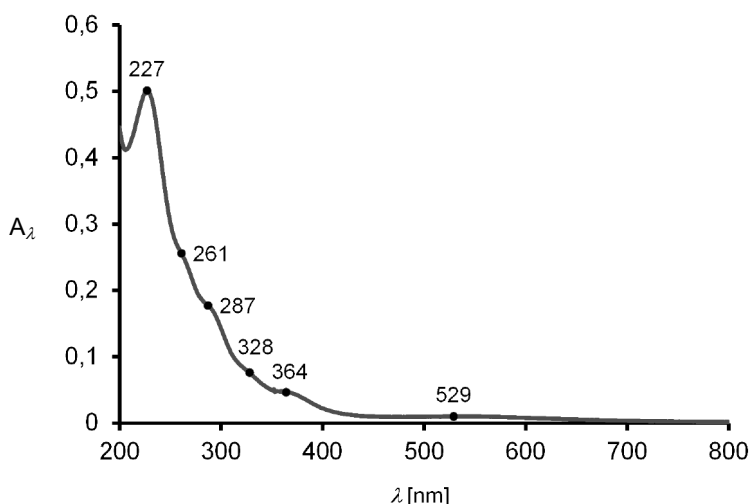


Abbildung 2-82 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**37**) in PFMC. Dekadische Absorbanz $A_\lambda = \lg(I_0/I)$; I_0 - eingestrahlte Lichtmenge, I - Lichtmenge nach Probe.

Die Zuordnung elektronischer Übergänge erfolgt mit Hilfe von Literaturangaben.^[56] Die Absorptionsbanden von **37** liegen im typischen Bereich für Halbsandwichkomplexe der d^9 -Übergangsmetalle.^[51d] Die stärkste Bande bei $\lambda = 227$ nm wird einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Doppelbindungssystems im Cp-Ring zugeordnet. Durch $\text{Rh} \rightarrow \text{Cp-CT}$ - und $\text{Rh} \rightarrow \text{CO-CT}$ -Prozesse sowie $\text{Rh-d} \rightarrow \text{d-Ligandenfeld}$ -Übergänge verursacht, treten im Spektrum Schultern bei $\lambda = 261$ und 287 nm auf. Für die Absorptionsbanden bei $\lambda = 328$, 364 und 529 nm werden ausschließlich Ligandenfeldübergänge verantwortlich gemacht. Wie bereits erwähnt, sind diese maßgebend für eine Destabilisierung der Rh-CO -Bindung. Der literaturbekannte Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**38**) konnte mit einer Ausbeute von 21 % als gelber Feststoff isoliert werden.^[27a] Mit einem prozentualen Fluoranteil von $w_F = 63$ % besitzt Verbindung **38** den höchsten Fluorgehalt, verglichen mit allen in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe. Dessen Löslichkeit in PFMC bzw. Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen ist mit der von **37** vergleichbar. Zusätzlich kann die erwartete Löslichkeit in überkritischem CO_2 in einem mit Saphirglasfenster ausgestatteten Autoklaven beobachtet werden.^[29c, 31a] Bei Überschreitung des kritischen Punktes des Mediums CO_2 bildet sich ein braun gefärbtes, überkritisches Fluid. Verbindung **38** wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie analysiert; zusätzlich konnte die Reinheit von **38** mittels einer Elementaranalyse bestätigt werden. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Daten sind konsistent mit den entsprechenden Literaturdaten.^[27a] Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **38**, gelöst in PFMC mit C_6D_6 -Kapillare als externe Referenz, sind annähernd identisch mit $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**37**).

Untersuchungen zu reaktiven Eigenschaften im perfluorierten Solvent und in überkritischem CO₂ werden im **Kapitel 2.2.4** und **2.2.5** beschrieben. Wie bereits angesprochen, werden die katalytischen Fähigkeiten mit denen der Komplexe [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f13/17/21})(CO)(PEt₃)] (**29**, **30** und **31**) verglichen.

2.2.3.4 Synthese und Eigenschaften von [Ir(η^5 -C₅H₄R^{f17})(CO)(PR^{f13})₃] (**39**)

Analog zum literaturbekannten Komplex [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)(PR^{f13})₃] (**38**) kann der Iridiumkomplex [Ir(η^5 -C₅H₄R^{f17})(CO)(PR^{f13})₃] (**39**) synthetisiert werden.^[27a] Dazu wird [Ir(η^5 -C₅H₄R^{f17})(CO)₂] (**10**) mit dem freien Ligandvorläufer P(CH₂CH₂C₆F₁₃)₃ (**6**) im NMR-Rohr bei 80 °C in PFMC umgesetzt. Da die Reaktion nicht vollständig abläuft und die Isolierung von **10** bisher nicht möglich war, erfolgte die Charakterisierung von **39** aus einem Stoffgemisch mit unbekannten Nebenprodukten. Verbindung **39** wurde ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch in PFMC mit C₆D₆-Kapillare als externe Referenz sowie mittels einer LIFDI-MS-Analyse charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum von **39** können zwei charakteristische triplettartige Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.28$ und 5.24 ppm mit einem starken „Dacheffekt“^[102] beobachtet werden (**Abbildung 2-83**).

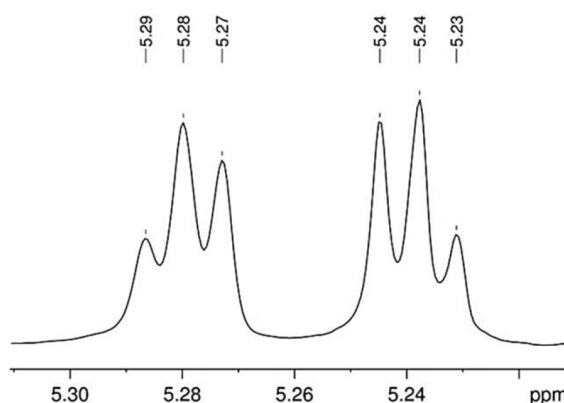


Abbildung 2-83 Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von [Ir(η^5 -C₅H₄R^{f17})(CO)(PR^{f13})₃] (**39**) ; Dacheffekt im Cp-Ringprotonensignal.

Sie werden von jeweils zwei Protonen des Cyclopentadienylringes verursacht und besitzen jeweils eine scheinbare Kopplung von $J_{H,H} = 2.1$ Hz. Die Methylengruppe mit direkter Bindung zum Cyclopentadienylring verursacht ein Multiplettsignal bei $\delta = 2.61$ ppm. Die restlichen Signale der CH₂-Gruppen im Molekül überlagern im

Bereich von $\delta = 2.97 - 2.04$ ppm und können aufgrund komplexer Aufspaltung nicht einzeln zugeordnet werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 51.9$ ppm beobachtet.

Im aufgenommenen LIFDI-Massenspektrum von **39** wird der Molekülpeak bei $m/z = 1804.0$ beobachtet und kann durch Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Isotopenmuster für $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_{56}\text{OPIr}$ Verbindung **39** zugeordnet werden.

2.2.4 Katalytische Dehydrierung mit $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13/17/21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (29 - 31) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17/21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (37 und 38)

Unter Verwendung der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (29) konnte in ersten Aktivierungsversuchen in deuteriertem Lösungsmittel C_6D_6 ^1H -NMR-spektroskopisch die Dehydrierung von Cyclooktan beobachtet werden (**Abbildung 2-84**). Die Generierung von sehr geringen Mengen Cyclookten und molekularem Wasserstoff H_2 gab Anlass zur näheren Untersuchung dieser und vergleichbarer Reaktionen unter Variation der Bedingungen und des Metallkomplexes.

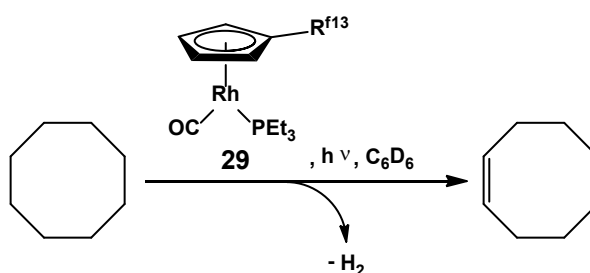


Abbildung 2-84 Dehydrierung von Cyclooktan unter Verwendung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (29) in Bestrahlungsversuchen in C_6D_6 .

Die geringen Mengen an gebildetem Cyclookten nach drei Tagen Bestrahlung lässt vermuten, dass eine Hemmung oder Konkurrenzreaktion am Metallzentrum stattfindet. Es wird angenommen, dass deuteriertes Benzol am Metallzentrum koordiniert und aktiviert wird (siehe **Kap. 2.2.3.2**) und somit störend auf die Vorkoordination und oxidative Addition eines Cyclooktanmoleküls wirkt.^[103] Ein entsprechender Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\eta^2\text{-C}_6\text{D}_6)\text{L}]$ oder das oxidative Additionsprodukt $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{D})(\text{Ph-}d_5)\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}$ oder PEt_3) konnten nicht nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass Cyclookten und H_2 gebildet wurden, gibt Hinweise auf eine intermediäre Bildung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{cyclooctyl})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}$ oder PEt_3) und der Dihydridoverbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})_2\text{L}]$ (Vgl. **Abbildung 2-44**).^[13j, 46a] Der NMR-spektroskopische Nachweis analoger Intermediate des Iridiums gelang jüngst der Gruppe um BRAUN durch Aktivierung von Cyclopentan, -hexan und -oktan am Metallvorläufer $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (1) (**Abbildung 2-85**).^[13j]

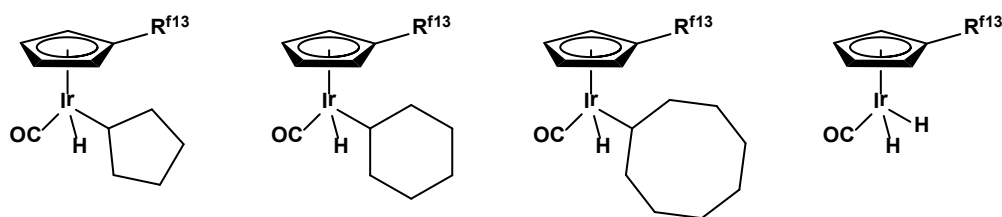


Abbildung 2-85 Iridium-Komplexe aus der CH-Aktivierung und -Funktionalisierung ausgewählter Cycloalkane.

Vor diesem Hintergrund sollen die Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13/17/21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29 - 31**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17/21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**37** und **38**) auf ihre reaktiven Eigenschaften gegenüber der Aktivierung und Funktionalisierung von einfachen Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von deuteriertem Lösungsmittel untersucht werden.

Konzeptionelles Versuchsdesign für Katalyseuntersuchungen

Aufgrund von Löslichkeitsunterschieden der Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13/17/21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29 - 31**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17/21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**37** und **38**) werden verschiedene Lösungsmittelgemische und Zweiphasensysteme verwendet; die Ermittlungen der jeweiligen geeigneten Bedingungen sollen im Vorfeld geschehen. Ferner ist der prozentuale Massenanteil an Fluor *in situ* gebildeter Intermediate von Interesse, da es zu erheblichen Löslichkeitsunterschieden der resultierenden metallorganischen Spezies kommen kann.

Die photolytisch induzierte Abspaltung eines Neutralliganden oder der ebenfalls mögliche „Ring-Slip“-Mechanismus, welcher bereits in der Einleitung am Beispiel einer Ligandensubstitutionsreaktion angesprochen wurde (**Kap. 1, Abbildung 1-4**), ist für die hier synthetisierten CpR^{f} -Phosphan-Komplexe des Rhodiums vorstellbar (**Abbildung 2-86**). Ausgehend davon kann nun eine Bindungsaktivierung am Zentralmetall stattfinden, wobei Intermediate gebildet werden können, deren chemische und physikalischen Eigenschaften sich von denen der Katalysatorvorläufer unterscheiden.

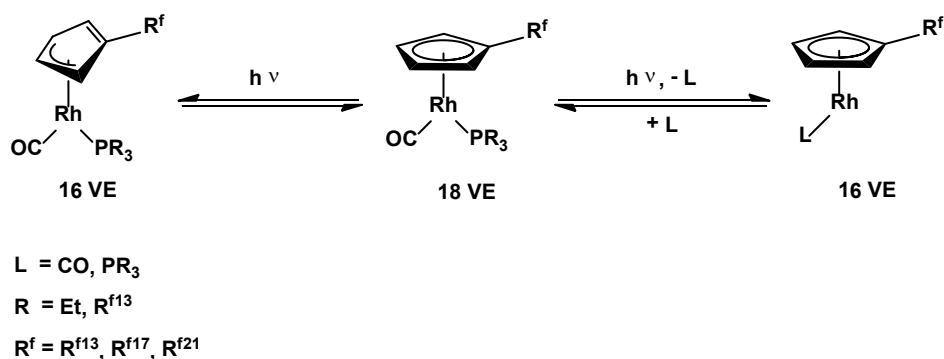


Abbildung 2-86 Mechanismus zur photochemischen Bildung der 16 VE-Intermediate $\{\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{CO})(\text{PR}_3)\}$ (links) oder $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})\text{L}]$ (rechts).

Mögliche gebildete Rh(III)-Spezies $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}})(\text{Alkyl})(\text{H})\text{L}]$, resultierend aus einer Aktivierung einer Alkyl-H-Bindung, können demnach geringere Fluorophilie besitzen als deren Rh(I)-Vorläuferkomplexe (**Abbildung 2-87**). Infolge dessen sind Niederschlagsbildungen in perfluoriertem Lösungsmittel möglich und eine damit geminderte Reaktivität der katalytisch aktiven Spezies zu erwarten.

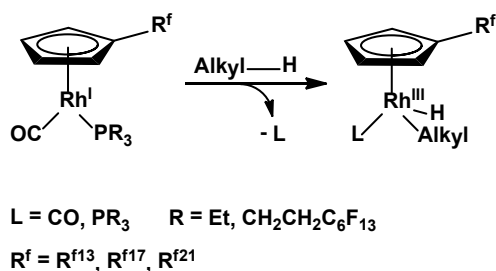
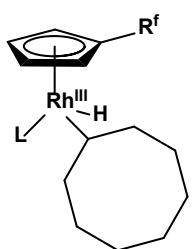


Abbildung 2-87 Schema einer oxidativen Addition an einem Rh(I)-Komplex und die Bildung eines Rh(III)-Intermediates mit verringerter Fluorophilie.

Um der Antwort näher zu kommen, ob es zur photolytisch induzierten Abspaltung des CO-Liganden oder der Phosphangruppe kommt, ist mittels bekannter Systeme schwierig, da dies für den konkreten Fall eines Komplexes der Art $[\text{M}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ bisher nicht untersucht wurde. Sofern eine CO-Abspaltung erfolgt, sollte beim Einsatz der hochfluorierten Komplexe **37** und **38** die oxidative Addition eines Alkans einen geringeren Einfluss auf die Fluorophilie des oxidativen Additionsproduktes haben als unter Verwendung von **29** - **31**. Ein Überblick des Fluorgehaltes theoretisch erzeugter Rh(III)-Intermediate aus der oxidativen Addition von Cyclooctan liefert **Tabelle 2-3**. Für die Intermediate mit $L = \text{CO}$ oder PEt_3 (Option 1 - 6) ist damit zu rechnen, dass die geringe Löslichkeit in PFMC zur Präzipitierung führen kann. Trotz der zusätzlichen Masse eines Cyclooctanmoleküls würde im Fall von $L = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ weiterhin ein

Fluormassenanteil von ca. 60 % erreicht werden, was vorteilhaft für die Löslichkeit in PFMC wäre.

Tabelle 2-3 Fluorgehalt theoretisch generierter Rh(III)-Intermediate aus einer oxidativen Addition von Cyclooctan.

	Option	L	R^f	Fluormassen-
				anteil
	1	CO	$CH_2CH_2C_6F_{13}$	37.8 %
	2	CO	$CH_2CH_2C_8F_{17}$	42.8 %
	3	CO	$CH_2CH_2C_{10}F_{21}$	46.7 %
	4	PEt_3	$CH_2CH_2C_6F_{13}$	33.2 %
	5	PEt_3	$CH_2CH_2C_8F_{17}$	38.3 %
	6	PEt_3	$CH_2CH_2C_{10}F_{21}$	42.2 %
	7	$P(CH_2CH_2C_6F_{13})_3$	$CH_2CH_2C_8F_{17}$	59.2 %
	8	$P(CH_2CH_2C_6F_{13})_3$	$CH_2CH_2C_{10}F_{21}$	60.0 %

Ein interner Vergleich der Intermediate zeigt, dass der Fluorgehalt bei der Verwendung von Komplexen mit $R^f = R^{f21}$ erwartungsgemäß am höchsten ist. Um fortwährend die höchst mögliche Fluorophilie zu gewährleisten, sollen daher zum quantitativen Vergleich der katalytischen Eigenschaften die Verbindungen $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PEt_3)]$ (**31**) und $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PR^{f13}_3)]$ (**38**), mit ihrem vergleichsweise höchsten Fluorierungsgrad im Cyclopentadienylliganden, verwendet werden. Im ungünstigen Fall der Abspaltung des jeweiligen Phosphanliganden während des Bestrahlungsprozesses kann so die beste Löslichkeit im perfluorierten Lösungsmittel erreicht werden.

Reaktivitätsstudien in Perfluormethylcyclohexan (PFMC)

Die Großzahl der katalytischen Untersuchungen findet in Anwesenheit vom perfluorierten Lösungsmittel PFMC statt. Es soll daher zunächst geprüft werden, ob unter Verwendung der einzusetzenden Metallkomplexe eine C–F-Aktivierung des Lösungsmittels ausgeschlossen werden kann. Dazu werden die einzusetzenden Komplexe in

PFMC gelöst und unter Ausschluss weiterer Reaktionspartner 24 Stunden bestrahlt. Anschließend erfolgt die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösungen.

Nach der einzelnen Bestrahlung der Rhodiumkomplexe **29** - **31** ist die Bildung sehr geringer Mengen unlöslicher brauner Niederschläge zu beobachten. Diese wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Es können keine C–O-Streckschwingungen im Bereich von $\tilde{\nu} = 2100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, welche darauf hinweisen würden, dass metallgebundene Carbonylliganden vorliegen. Es wird daher angenommen, dass eine CO-Abstraktion stattfindet und es zur Bildung höhernuklearer Rhodium-Phosphan-Spezies kommt, die nicht näher untersucht wurden. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der PFMC-Lösung liefert keine Hinweise hinsichtlich einer C–F-Aktivierung des Lösungsmittels, da keinerlei neue Signalsätze auszumachen sind. Aus dem jeweiligen ^1H -NMR-Spektrum ist ersichtlich, dass im Bereich der Resonanzsignale der Ethylreste mehrere überlagerte Signale zu identifizieren sind. Es ist denkbar, dass es zur intramolekularen C–H-Bindungsaktivierung am reaktiven Rhodiumzentrum in β -Position des Phosphanliganden kommt (Vgl. **Abbildung 2-75**) und Zersetzungsprodukte gebildet werden. Es kann keine Bildung der freien Cyclopentadienylliganden beobachtet werden, wonach die η^5 -Bindungen von Rhodium zum jeweiligen $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^f$ -Liganden intakt zu sein scheinen. Generell ist von einer Reaktivität unter Bestrahlung auszugehen, die in Gegenwart eines geeigneten Substrates zur Aktivierung führen kann.

Im Gegensatz zu **29** - **31** kommt es bei einer 24-stündigen Bestrahlung der $\text{PR}^{\text{fl}3}_3$ -koordinierten Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7/21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{fl}3}_3)]$ (**37** und **38**) in PFMC und der Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen zu keinen Veränderungen der jeweiligen Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum. Ferner sind keine Niederschläge oder farblichen Veränderungen beobachtbar. Neben den Signalen, die vom perfluorierten Lösungsmittel PFMC und vom eingesetzten Komplex verursacht werden, sind auch im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Signale zu beobachten, die auf eine C–F-Aktivierung des Lösungsmittels hinweisen. Demzufolge ist davon auszugehen, dass beide Komplexe **37** sowie **38** unter Bestrahlung inert gegenüber dem Lösungsmittel sind und keiner Zersetzung oder Dinuklearisierung unterliegen. Da die Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\mu\text{-CO})]_2$ (**40**) sowie die bereits beschriebene Spezies $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}21})(\mu\text{-CO})]_2$ (**25**, siehe **Kap. 2.2.1**) nicht beobachtet werden, wird angenommen dass die Photolyse keine Abspaltung des hochfluorierten Phosphanliganden $\text{PR}^{\text{fl}3}_3$ bewirkt (**Abbildung 2-88**). Stattdessen kommt

es, wie es für vergleichbare Komplexe der Art $[M(Cp)(CO)_2]$ bekannt ist, zur Abspaltung von CO.^[13j, 46a, 51d, 51f, 57a-f]

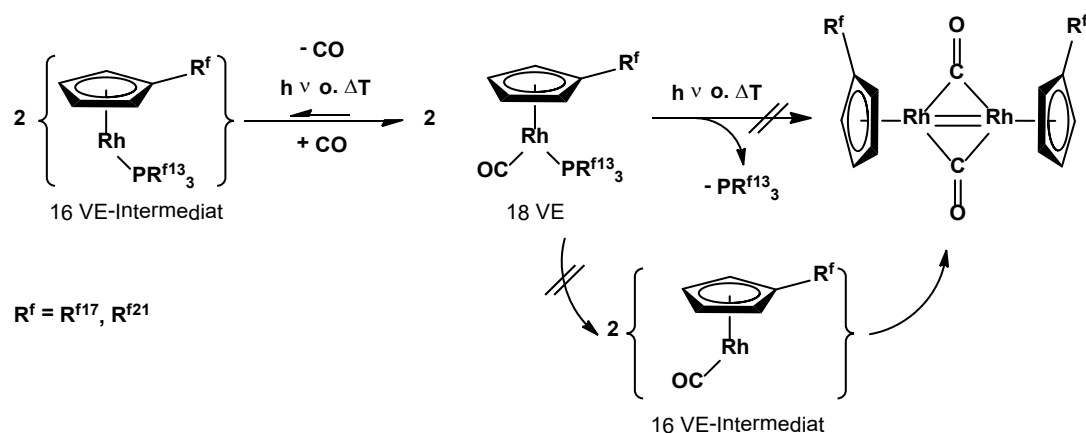


Abbildung 2-88 Mögliche Reaktion unter Bestrahlung von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^f)(CO)(PR^{f13}_3)]$ (**37**, **38**).

Unter gezielter Umsetzung von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PR^{f13}_3)]$ (**38**) mit einem Überschuss des starken potentiellen Liganden CO kann ein Ligandenaustausch induziert werden. Die zwölfstündige Bestrahlung mit markiertem $^{13}CO(g)$ in PFMC führt zur Bildung von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(^{13}CO)_2]$ (**9'**) (**Abbildung 2-89**).

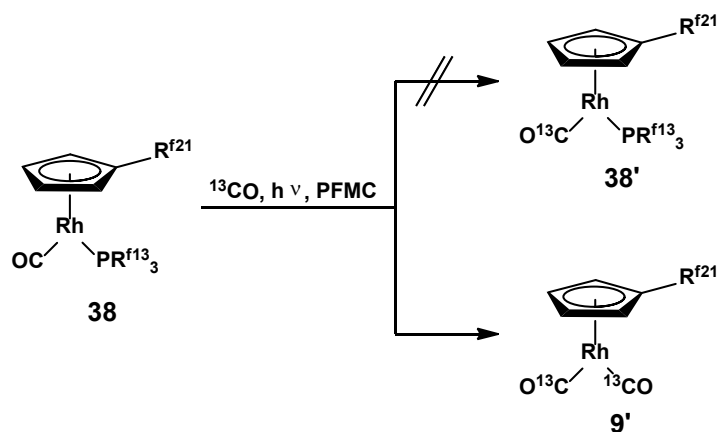


Abbildung 2-89 Photolytisch induzierter Austausch der Neutralliganden von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PR^{f13}_3)]$ (**38**) in Anwesenheit von ^{13}CO .

Es erfolgt ein Austausch des Phosphanliganden, was im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum durch die Bildung des charakteristischen Dubletts bei $\delta = 190.2$ ppm von Verbindung $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(^{13}CO)_2]$ (**9'**) bestätigt wird. Die Zunahme der Intensität des Dublett von Dublettsignals bei $\delta = 193.6$ ppm von Verbindung **38**, verursacht durch einen möglichen $CO \rightarrow ^{13}CO$ -Austausch, kann nicht beobachtet werden (**Abbildung 2-90**).

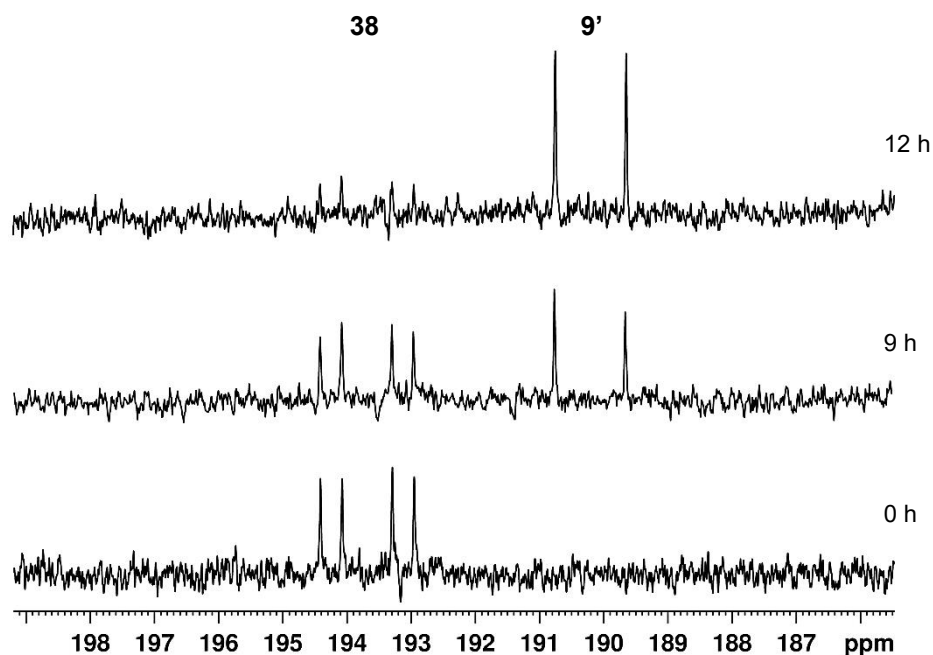


Abbildung 2-90 Ausschnitte der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})\text{(CO)}(\text{PR}^{f13}_3)]$ (**38**) in Anwesenheit des potentiellen Liganden ^{13}CO .

Diese Reaktionsweise wird durch die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffmonoxid begründet; in der spektrochemischen Reihe wird „CO“ in der Ligandenfeldtheorie als einer der „stärksten“ potentiellen Liganden betrachtet. Bei Bindung am Metall bewirkt es eine starke Ligandenfeldaufspaltung am Zentralmetall, was zu einem Energiegewinn beiträgt und zur Verdrängung des „schwächeren“ Phosphanliganden führt. Dies widerspricht nicht den bisherigen gefundenen Indizien einer relativ stabilen Rh–P-Bindung in den Komplexen **37** und **38** bei Abwesenheit anderer potentieller Liganden.^[104]

2.2.4.1 Dehydrierung von ausgewählten Cycloalkanen

Die Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f13/17/21})\text{(CO)}(\text{PEt}_3)]$ (**29 - 31**), mit Löslichkeit sowohl in PFMC als auch in Cyclopentan, -hexan, -oktan und Methylcyclohexan, werden in unterschiedlichen Solventgemischen untersucht. Die Reaktivität des jeweiligen Komplexes soll im reinen Substrat, in homogener PFMC/Substrat-Mischung (100 : 1) und im PFMC/Alkan-Zweiphasensystem beleuchtet werden. Die Komplexe **37** und **38** werden im homogenen PFMC/Substrat-Gemisch (100 : 1) und im PFMC/Alkan-

Zweiphasensystem auf ihre Reaktivität gegenüber PFMC-löslicher Mengen des verwendeten Substrates untersucht werden.

Dehydrierung im Substrat

Gelöst in 0.6 mL des umzusetzenden Substrates werden die Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13/17/21})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29 - 31**) unter homogenen Bedingungen auf ihre Aktivität untersucht. Dabei ist eine Funktionalisierung der C–C-Alkanbindung zur C=C-Alkenbindung unter Dehydrierung des jeweiligen Cycloalkans zu beobachten (**Abbildung 2-91**).

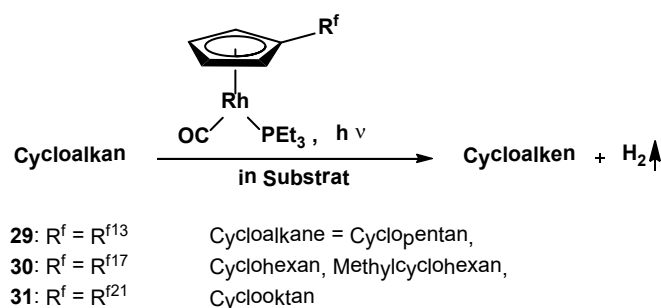


Abbildung 2-91 Metallvermittelte Dehydrierung von Cycloalkanen durch die Rh-Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13/17/21})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29 - 31**).

Nach sechstägiger Bestrahlung werden die Proben mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht. In allen Fällen wird die Bildung von gelöstem molekularem Wasserstoff bei einer chemischen Verschiebung von ca. $\delta = 4.7 (\pm 0.2)$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet.^[105] Die jeweiligen gebildeten Cycloalkene ergeben jeweils ein charakteristisches Signal für das Olefin im Bereich zwischen $\delta = 5.75$ und 5.50 ppm (**Abbildung 2-92**). Die Charakterisierung der Alkene gelingt zusätzlich mittels einer GC/MS-Analyse der Reaktionslösungen. Die Quantifizierung mittels GC/MS ist nicht möglich, da die jeweils gebildete Menge des Alkens zu gering ausfällt und damit im nichtlinearen Bereich einer zuvor bestimmten Kalibrierungskurve liegt. Wird Methylcyclohexan umgesetzt, entsteht zusätzlich zu Methylcyclohexen die dreifach dehydrierte aromatische Verbindung Toluol in einem Verhältnis zum Monodehydrierungsprodukt von 1.4 : 1. Die Anwesenheit von Methylcyclohexadien wird hingegen nicht beobachtet.

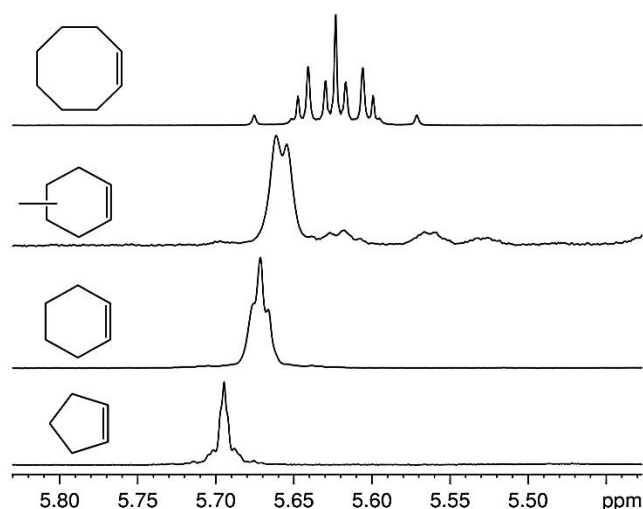


Abbildung 2-92 Ausschnitt des jeweiligen ^1H -NMR-Spektrums mit charakteristischem Protonensignal des Olefins.

Ferner kann bei allen Reaktionsversuchen eine Zersetzung der verwendeten Metallkomplexe beobachtet werden. Dies wird beispielsweise optisch sichtbar, da die Bildung unlöslicher brauner Niederschläge erkennbar ist. Im ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von Cyclooctan mit Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PET}_3)]$ (**30**) ist anhand der charakteristischen Signale des Cyclopentadienylfragmentes von **30** feststellbar, dass der Komplex nach sechs Tagen Reaktionszeit jedoch weiterhin in geringer Menge vorliegt (**Abbildung 2-93**).

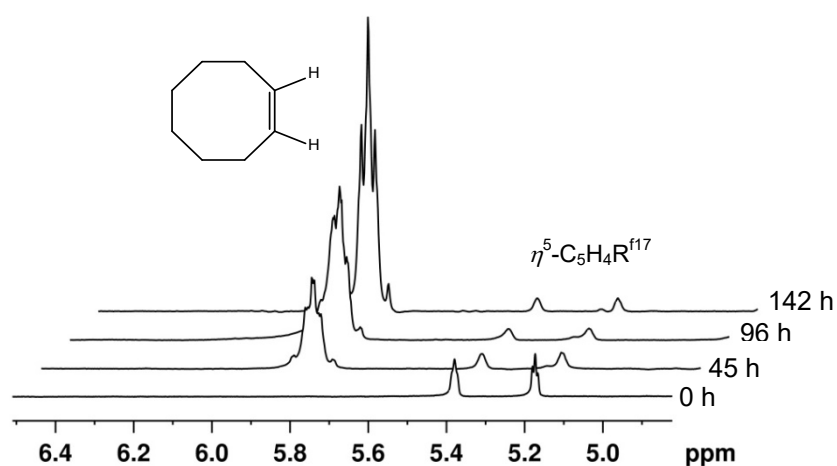


Abbildung 2-93 Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren im zeitlichen Verlauf der Bestrahlung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PET}_3)]$ (**30**) in Cyclooctan.

Neben den Signalen des eingesetzten Metallvorläufers **30** werden im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums weitere Signale beobachtet. Aufgrund der starken Überlagerung durch Cyclooctan im Überschuss sind jedoch keine Aussagen bezüglich der

Identität metallorganischer Zersetzungsprodukte möglich. Im ebenfalls aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich kein Signal beobachten, was auf freies PET_3 hindeuten würde. Weiterhin kann das charakteristische Dublettsignal der eingesetzten Verbindung **30** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 44.92$ ppm beobachtet werden. Die Bildung einer neuen Rhodium-Phosphanspezies kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Im Falle der Umsetzung mit **29** und **31** wird vergleichbares beobachtet.

Unter Verwendung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PET}_3)]$ (**31**) erfolgte eine Quantifizierung der gebildeten Cycloalkenmenge (**Tabelle 2-4**). Hierzu wurde die entsprechende Menge des Komplexes (0.3 - 0.5 mol%) in jeweils 0.2 mL Substrat gelöst und für sieben Tage im NMR-Rohr bestrahlt. Es ist die Bildung von braunem Niederschlag und aufsteigenden Gasblasen zu beobachten. Nach Beendigung wurden 0.4 mL C_6D_6 und 3 μL Mesitylen als interner Standard zugegeben. Das im ^1H -NMR-Spektrum ermittelte Integralverhältnis zwischen dem aromatischen Protonensignal des Mesitylens und dem olefinischen Signal (bzw. den Signalen im Falle der Umsetzung von Methylcyclohexan zu Methylcyclohexen und Toluol) des jeweiligen Cycloalkens wird zur Bestimmung des Umsatzes herangezogen. Für die Berechnung der Umsatzzahl TON^c wurde die absolute Menge an generierten Doppelbindungen verwendet.

Tabelle 2-4 Quantifizierung der Dehydrierung am Katalysatorvorläufer $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PET}_3)]$ (**31**). Die Berechnung der Produktmenge erfolgt auf Grundlage der Integralverhältnisse von olefinischen Protonen gegen den internen Standard Mesitylen im ^1H -NMR-Spektrum. Die Umsatzzahl basiert auf der Menge an gebildeten C=C-Doppelbindungen.

Experiment	Menge 31 , μmol	Substrat Cycloalkan	Produkt(e)	TON	Zeit, h
1	0.20	C_5H_{10}	C_5H_8	1	168
2	0.28	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1	168
3	0.43	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (1 : 1.4)	2	168
4	0.38	C_8H_{16}	C_8H_{14}	4	168

Wie aus **Tabelle 2-4** entnommen werden kann, erfolgt die Umsetzung von Cyclopentan und -hexan, trotz der relativ langen Bestrahlungsdauer, in stöchiometrischen Mengen.

^c TON: engl. *turnover number*; $\text{TON} = \frac{n_{\text{C}=\text{C}}}{n_{\text{Kat}}}$

Demzufolge kann nicht von einem katalytischen Zyklus gesprochen werden. Im Gegensatz dazu verlaufen die Dehydrierungen von Methylcyclohexan und Cyclooktan mit geringen katalytischen Aktivitäten. Verglichen zu beschriebenen Vorversuchen in C_6D_6 , wo lediglich Spuren von Cyclookten beobachtet wurden, ist eine Reaktivitätssteigerung zu verzeichnen. Die Umsatzzahlen von $TON_{(Methylcyclohexan)} = 2$ und $TON_{(Cyclooktan)} = 4$ deuten darauf hin, dass ein möglicher Katalysezyklus geschlossen wird (**Abbildung 2-94**).

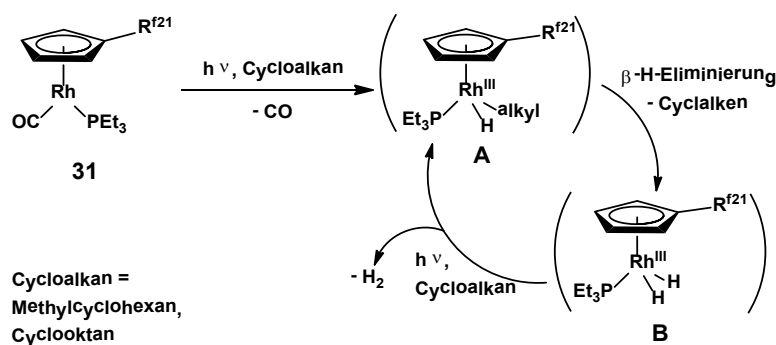


Abbildung 2-94 Katalytische Dehydrierung von Methylcyclohexan bzw. Cyclooktan in photolytischer Umsetzung in Gegenwart von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PEt_3)]$ (**31**).

Die postulierten Intermediate **A** und **B** können nicht beobachtet werden; deren Bildung wird jedoch vermutet, wie analoge Umsetzungen mit $[Ir(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(CO)_2]$ (**1**) zeigten.^[13j]

Um die Aktivität von **31** einschätzen zu können, wurde der bereits bekannte unfluorierte Komplex $[RhCp(CO)(PEt_3)]$ (**32**) synthetisiert und bezüglich seiner reaktiven Eigenschaften gegenüber Cyclooktan untersucht.^[18b] Entgegen den Erwartungen wurde nach 14-tägiger Bestrahlung von **32** (0.5 mol%) gelöst im Substrat ein Umsatz zu Cyclookten von lediglich 30 % bezogen auf **32** festgestellt. Die unterstöchiometrische Umsetzung liefert Hinweise darauf, dass im Falle des fluorierten Komplexes **31** eine Begünstigung der Reaktion aufgrund der vorhandenen fluorierten Ketten diskutiert werden kann. Eine mögliche hemilabile Koordination des fluorierten Liganden am Metallzentrum könnte zur Stabilisierung der 16 VE-Spezies $\{Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(PEt_3)\}$ beitragen und damit dessen Lebensdauer verlängern (**Abbildung 2-95**).

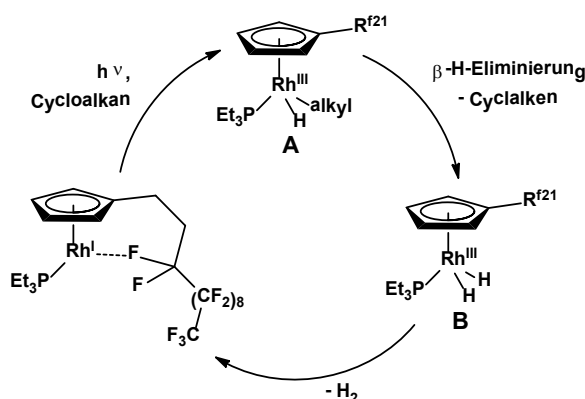


Abbildung 2-95 Hemilabile $[\text{Rh}] \cdots \text{F}-\text{C}$ -Wechselwirkung zur Stabilisierung des reaktiven 16 VE-Intermediates.

Ähnliche intramolekulare Wechselwirkungen fluorierter Seitenketten wurden bereits in **Kapitel 1.2** diskutiert und sind auch für eine stabilisierende Wirkung während der Dehydrierungsreaktion im flüssigen Substrat denkbar.^[39] Welchen Einfluss das perfluorierte Lösungsmittel PFMC demzufolge auf die Umsatzzahl einer katalytischen Funktionalisierung nehmen kann, wird im Folgenden geprüft.

Dehydrierung in PFMC/Substrat-Einphasensystemen

Gelöst in einem homogenen Gemisch aus PFMC/Substrat (100 : 1) sollen die Komplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13/17/21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29 - 31**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17/21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}})_3)]$ (**37** und **38**) auf ihre katalytische Aktivität gegenüber einer C–H-Bindungsaktivierung untersucht werden. Analog zu den Versuchen in reinem Substrat (siehe oben) kommen folgende Cycloalkane zum Einsatz: Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Cyclooctan. Etwa 20.0 mol% des jeweiligen Metallkomplexes werden in 0.6 mL PFMC gelöst und 6 μL Cycloalkan zugegeben. Es wird sieben Tage bestrahlt, wobei auch hier die Funktionalisierung der C–C-Einfachbindung zur C=C-Doppelbindung unter Dehydrierung des jeweiligen Cycloalkans zu beobachten ist. Das Vorliegen von molekularem Wasserstoff kann analog zu den Umsetzungen im reinen Substrat erneut im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.5 (\pm 0.2)$ ppm nachgewiesen werden.

In allen Fällen wird nur geringe Aktivität festgestellt. Quantitative Untersuchungen erfolgten unter der Verwendung von Verbindung **31** und **38**. Zur NMR-spektroskopischen Quantifizierung wird eine geschlossene C_6D_6 -Mesitylen-Kapillare im

Reaktionsgefäß eingesetzt. Die Menge der entsprechend generierten Doppelbindungen kann in allen Versuchen zu je ca. 20 % (± 3 %), bezogen auf die Menge des eingesetzten Metallkomplexes, bestimmt werden. Es ist kein Trend über eine unterschiedlich hohe Reaktivität zu erkennen und es kommt jeweils zur Zersetzung der eingesetzten Komplexe. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind Signale für die Bildung mehrerer unbekannter Phosphanspezies mit ^{103}Rh - ^{31}P -Kopplungen zwischen $^1J_{\text{P,Rh}} = 130$ bis 160 Hz zu beobachten. Analog zu den bereits beschriebenen Dicarbonylkomplexen (Kap. 2.2.1) wird angenommen, dass es zur Ausbildung von höhernuklearen Komplexclustern kommt. Bekannte dinukleare Komplexe existieren von Cyclopentadienylkomplexen des Cobalts.^[106] Hierbei handelt es sich um $\text{Co}_2\text{Cp}_2(\mu\text{PMe}_2)_2(\text{H})\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{H}, \text{P}(\text{OMe})_3$) verbrückt über zwei PMe_2 -Einheiten. Die Bildung vergleichbarer Rhodiumkomplexe kann angenommen werden, da im aliphatischen Bereich der ^1H -NMR-Spektren eine Vielzahl von Signalen gefunden wird, die auf eine Zersetzung der PEt_3 - bzw. PR^{f13}_3 -Liganden schließen lässt.

Die Ursache für die geringe Aktivität im PFMC/Substrat-(100 : 1)-Gemisch könnte in der Fluorophilie der Seitenkette vermutet werden. Fluorophile Wechselwirkungen zwischen PFMC und dem jeweiligen fluorierten Ponytail sind denkbar. Unter diesen Umständen wäre das reaktive Metallzentrum verstärkt einer Koordination durch gebildete Alkene ausgesetzt (Abbildung 2-96).^[45c, 107]

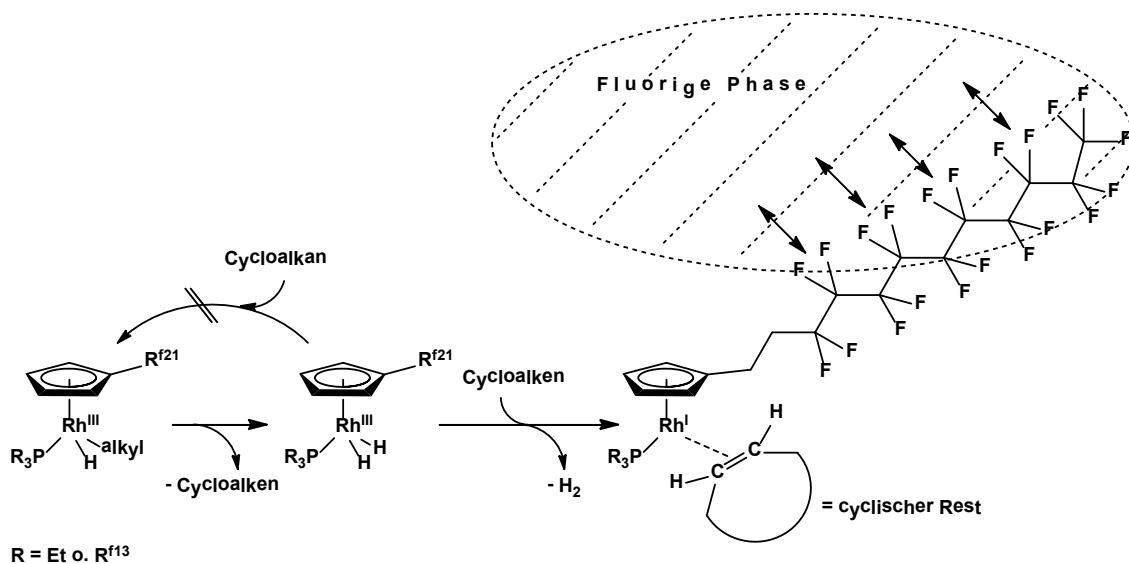


Abbildung 2-96 Vermutete Reaktion eines Cycloalkens mit der *in situ* gebildeten Spezies $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{PR}_3)\}$ ($\text{R} = \text{Et} \text{ o. } \text{R}^{\text{f13}}$) begünstigt durch fluorophile Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und fluorierter Seitenkette.

Eine erneute oxidative Addition eines Substrates scheint daher gehemmt zu sein und die Bildung von Nebenprodukten bevorzugt abzulaufen. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass es von Nutzen sein kann, die Konzentration der gebildeten Cycloalkene im Lösungsmittel PFMC geringer als die Cycloalkankonzentration zu halten (genauere Betrachtung siehe folgender Abschnitt „Dehydrierung in PFMC/Substrat-Zweiphasensystemen“).

Für Untersuchungen gegenüber einer höheren Substratkonzentration im Einphasensystem kann Cyclopentan genutzt werden, da es bei Raumtemperatur in jedem Verhältnis mit PFMC mischbar ist. Zur Untersuchung der Reaktivität wird Verbindung **38** in PFMC und Cyclopentan (Volumenverhältnis 3 : 2) gelöst und zwei Tage bestrahlt. Zur Quantifizierung von gebildetem Cyclopenten wird das Reaktionsgemisch mit 0.4 mL C_6D_6 versetzt, wobei eine Separation der Phasen eintritt und die perfluorierte Phase extrahiert werden kann. Die unfluorierte Phase wird 1H -NMR-spektroskopisch untersucht und gegen einen zugesetzten Mesitylenstandard integriert. Für die Bildung von Cyclopenten kann eine Umsatzzahl von $TON = 3$ ermittelt werden (**Abbildung 2-97**).

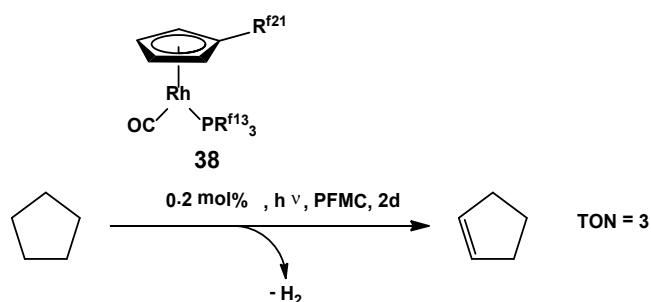


Abbildung 2-97 Katalytische Dehydrierung von Cyclopentan an $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{\text{f}21})(CO)(PR^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) in homogener PFMC/Cyclopentan-(3 : 2)-Lösung.

Im Gegensatz zum PFMC/Cyclopentan-Einphasengemisch im Verhältnis 100 : 1 ist die Reaktivität damit höher und in geringem Maße katalytisch. Es ist denkbar, dass die höhere Konzentration an aliphatischem Edukt in PFMC zur Produktsteigerung beiträgt. Ein $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der PFMC-Phase zeigt, dass es während der Bestrahlung zur vollständigen Zersetzung der Verbindung **38** kommt, was anhand der Abwesenheit des Phosphansignals mit typischer Rh-P-Kopplung geschlossen werden kann.

Die Umsetzung der Substrate Propan^d und Butan^e mit Verbindung **38** erfolgt in homogener PFMC/Substrat-(3:2)-Lösung unter erhöhtem Druck mit C₆D₆-Mesitylen-Kapillare als NMR-spektroskopische Referenz und Integrationsstandard (**Abbildung 2-98**). Das jeweilige Gas wird vor Beginn der Bestrahlung zu einem Volumen von etwa 0.2 mL im Reaktionsgefäß einkondensiert. Nach einer Bestrahlungsdauer von zwei Tagen bei RT wird mittels NMR-Spektroskopie auf eine eventuelle Aktivierung des Substrates überprüft.

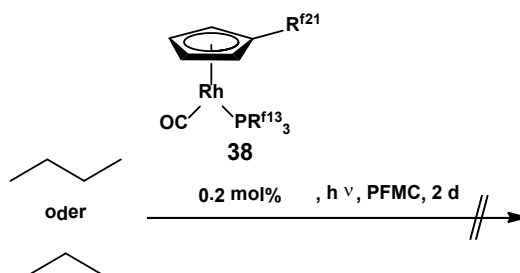


Abbildung 2-98 Umsetzung von Propan, bzw. Butan unter Bestrahlung mit $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}})_3]$ (**38**) in PFMC.

Es kann weder die Bildung von Wasserstoff noch die Anwesenheit neuer olefinischer Protonensignale festgestellt werden. Eine vollständige Zersetzung des Komplexes **38** wird vermutet, da die charakteristischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr zu identifizieren sind.

Dehydrierung in PFMC/Substrat-Zweiphasensystem

Eine Konzentrationserhöhung des Substrates hat sich in Katalyseversuchen mit Cyclopentan in PFMC als nützlich erwiesen. Unter Verwendung weiterer Cycloalkane soll untersucht werden, ob ebenso die katalytische Aktivität bei der Verwendung größerer Substratmengen gesteigert werden kann. Es kommt, anders als mit Cyclopentan und wie bereits in **Kapitel 1.2** beschrieben, zur Ausbildung zweier Phasen. Gelöst in einem PFMC/Substrat-Zweiphasengemisch werden die Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**38**) auf ihre Reaktivität untersucht. Wie bereits erläutert, ist der hochfluorierte Komplex **38** ausschließlich in der PFMC-

^d Dampfdruck $p_{\text{Propan}}(20\text{ °C}) = 8,3\text{ bar}$ ^c Dampfdruck: $p_{\text{Butan}}(20\text{ °C}) = 2,1\text{ bar}$

Phase gelöst. Im Unterschied dazu löst sich Komplex **31** geringfügig auch in der unfluorierten Phase.

Unter Bestrahlung von Verbindung **31** in PFMC/Cyclooctan (3 : 2) ist nach 24 Stunden eine Niederschlagsbildung und eine farbliche Veränderung der Lösung zu beobachten. Die NMR-spektroskopische quantitative Untersuchung ergibt eine stöchiometrische Umsetzung zu Cycloocten bezogen auf die Menge des eingesetzten Metallkomplexes (**Abbildung 2-99**).

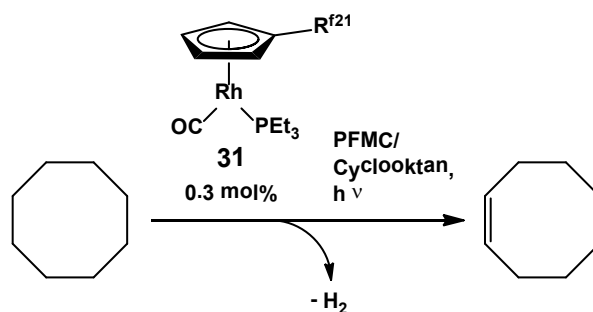


Abbildung 2-99 Reaktivität von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**) gegenüber Cyclooctan im PFMC/Cyclooctan-Zweiphasengemisch.

Unlösliche Reaktionsprodukte bilden sich sowohl in der perfluorierten Phase als auch in der organischen Phase. Vermehrt ist eine Präzipitierung in der Grenzregion zwischen den beiden Lösungsmitteln zu beobachten. Wie erwartet und in **Kapitel 2.2.5.1** bereits vermutet, kommt es während der Bestrahlung zur Ausbildung von Intermediaten mit geringerer Fluorophilie. Dies kann möglicherweise zum Abbruch einer homogenkatalytischen Reaktion führen. Wie bereits in Reaktionsversuchen von Rhodiumkomplexen der Art $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}13/\text{f}21})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29 - 31**) und dem Substrat beobachtet wurde, kommt es auch hier zur Bildung unbekannter Phosphanspezies des Rhodiums. Die Bildung von höhernuklearen $\mu\text{-CO}$ -verbrückten Rh_x -Clustern kann IR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Eine höhere Ausbeute an Dehydrierungsprodukten konnte auf diese Weise nicht erreicht werden.

Eine erfolgreiche katalytische Dehydrierung von Cyclooctan konnte durch die Verwendung des hochfluorierten Katalysatorvorläufers $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) erreicht werden. Zur NMR-spektroskopischen *in situ*-Reaktionskontrolle wird $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) in einem PFMC/Cyclooctan-Zweiphasengemisch (5 : 3) gelöst. Sowohl während als auch nach Beendigung der Bestrahlung ist, anders als bei Bestrahlungsversuchen von weniger stark fluorierter

Komplexen, keine Niederschlagsbildung feststellbar. Ferner ist dennoch zu beobachten, dass der Vorläuferkomplex **38** während der Bestrahlung einer langsamen Zersetzung unterliegt. Nach einem Tag sowie nach zwei Tagen der Bestrahlung wird die PFMC-Phase im ^1H -NMR-Spektrum analysiert und mit dem Spektrum vor der Bestrahlung verglichen (**Abbildung 2-100**).

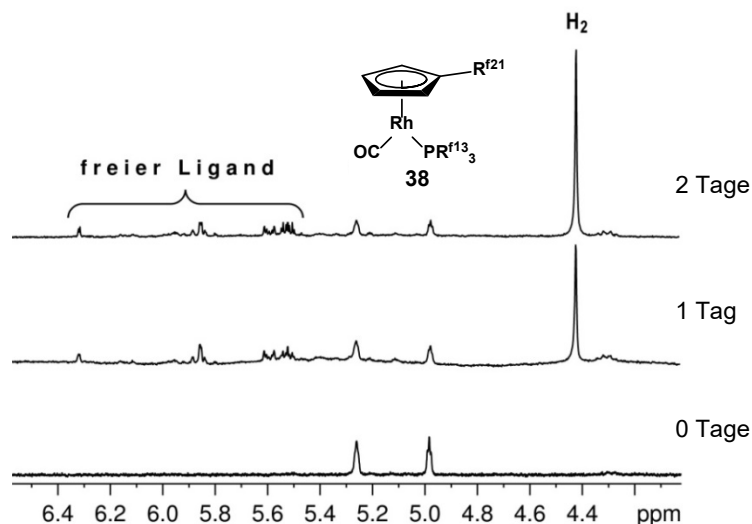


Abbildung 2-100 Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren der PFMC-Phase der photolytischen Dehydrierung von Cyclooctan durch $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) nach 0, 1 und 2 Tagen Bestrahlung im PFMC/Cyclooctan-Zweiphasengemisch.

Das Singulett-Signal bei der chemischen Verschiebung von $\delta = 4.46$ ppm wird von gelöstem Wasserstoff verursacht, welches in der Dehydrierungsreaktion von Cyclooctan freigesetzt wurde. Im Verlauf der Reaktion ist außerdem eine Zersetzung vom Vorläuferkomplex **38** anhand der Abnahme der Intensität der Ringprotonensignale des Cyclopentadienylfragmentes bei $\delta = 5.30$ und 5.01 ppm zu verzeichnen. Zeitgleich nimmt die Bildung freier fluorierter Cyclopentadienylmoleküle zu, was auch anhand einer GC/MS-Analyse der PFMC-Phase bestätigt werden kann. Das während der Reaktion gebildete Dehydrierungsprodukt Cycloocten besitzt im Zweiphasengemisch eine Produktverteilung von $X(\text{PFMC}/\text{Substrat}) = [\text{Alken}]_{\text{PFMC}}/[\text{Alken}]_{\text{Substrat}} \approx 0$ und ist daher wie erwartet in der PFMC-Phase ^1H -NMR-spektroskopisch nicht zu beobachten. In der unfluorierten Phase hingegen kann Cycloocten mit $m/z = 110$ mittels einer GC/MS-Analyse nachgewiesen werden. Es können unbekannte Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in der PFMC-Lösung beobachtet werden; die Anwesenheit freier Phosphane $\text{PR}^{\text{f}13}_3$ ist jedoch nicht festzustellen. Aufgrund der Indizien und den Erkenntnissen aus **Kapitel 2.2.4** ist anzunehmen, dass die photolytische Generierung der katalytisch

wirksamen Spezies $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{PR}^{\text{f13}})_3\}$ (**41**) durch eine CO-Abspaltung stattfindet. Bestrahlungsversuche von BELLER zur C–H-Aktivierung von Oktan zeigten im Vergleich dazu eine Dissoziation des CO-Liganden durch photolytische Aktivierung von Komplex $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$.^[108]

Quantitative Untersuchungen fanden daraufhin im PFMC/Substrat-(3 : 2)-Zweiphasengemisch sowohl mit Cyclooktan als auch Cyclohexan und Methylcyclohexan statt (**Abbildung 2-101**). Die katalytische Umsetzung findet augenscheinlich in der perfluorierten Phase statt, da es zu keiner Zeit während der Bestrahlung zu einer Verfärbung der oberen Substratphase kommt. Die Bildung von Niederschlägen kann nicht beobachtet werden, wonach angenommen wird, dass alle Intermediate und reaktiven metallorganischen Spezies homogen gelöst in der perfluorierten Phase vorliegen.

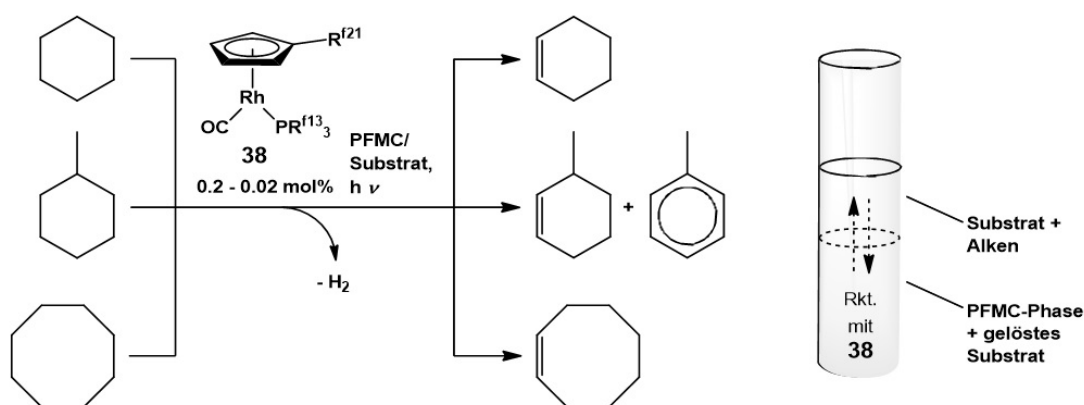


Abbildung 2-101 Katalytische Dehydrierung mit $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}})_3$ (**38**) im PFMC/Substrat-Zweiphasengemisch. Die Reaktion findet in der PFMC-Phase statt.

Nach 90-stündiger Bestrahlung erfolgt die Extraktion der PFMC-Phase mit C_6D_6 und eine Quantifizierung der organischen Komponenten im ^1H -NMR-Spektrum gegen einen Mesitylenstandard. Die Ergebnisse der reproduzierbar katalytischen Umsetzungen sind in **Tabelle 2-5** zusammengefasst. Die ermittelte Umsatzzahl von Cyclohexan zu Cyclohexen ist ähnlich groß wie die von Cyclooktan zu Cyclookten (Experiment 1 und 3). Die Menge des eingesetzten Katalysators ist hier ebenfalls von vergleichbarer Größe. Wird die Menge an eingesetztem Katalysatorvorläufer **38** verringert, so ist zu beobachten, dass die Umsatzzahl merklich ansteigt (Experiment 4). Ursächlich könnte ein geringerer generierter H_2 -Druck im Reaktionsgefäß sein, der die Ausbeute der Dehydrierungsreaktionen durch eine Absättigung der PFMC-Phase beeinflussen kann.

Tabelle 2-5 Quantitativer Vergleich der Dehydrierung unterschiedlicher Substrate in Gegenwart des Katalysatorvorläufers $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}})_3]$ (**38**) aus der Reaktion im PFMC/Substrat-(3:2)-Zweiphasensystem. Die Berechnung der Produktmenge erfolgt auf Grundlage der Integralverhältnisse von olefinischen Protonen gegen den internen Standard Mesitylen im ^1H -NMR-Spektrum. Die Umsatzzahl basiert auf der Menge an gebildeten C=C-Doppelbindungen.

Experiment	Menge 38 , μmol	Substrat Cycloalkan	Produkt(e)	TON	Zeit, h
1	0.10	C_6H_{12}	C_6H_{10}	5	90
2	0.19	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (2.3 : 1)	6	90
3	0.09	C_8H_{16}	C_8H_{14}	6	90
4	0.02	C_8H_{16}	C_8H_{14}	16	90

Die Bildung von Methylcyclohexadien wird bei der Umsetzung von Methylcyclohexan nicht beobachtet (Experiment 2). Es ist jedoch von seiner zwischenzeitlichen Generierung auszugehen, da das dreifach dehydrierte Produkt Toluol nachgewiesen wird.

Insgesamt ist unter Verwendung der hochfluorierten Verbindung **38**, im Vergleich zu den Ergebnissen der Reaktivitätsstudien mit Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**), eine erhöhte Aktivität zu beobachten. Die Tatsache, dass die Konzentration der gebildeten Alkene in der PFMC-Phase gering ist, kann dafür mitverantwortlich gemacht werden (Vgl. **Abbildung 2-96**). Ferner ist denkbar, dass aufgrund der Fluorophilie zwischen dem perfluorierten Solvent und den fluorierten Ketten in Komplex **38** eine begünstigte Zugänglichkeit von Substratmolekülen am reaktiven Zentrum vorliegt und so eine höhere Reaktivität erreicht wird.

2.2.4.2 Dehydrierung von *iso*-Propanol(-derivat)

In vergleichbarer Weise zur katalytischen Funktionalisierung der zuvor besprochenen Cycloalkane ist die C–H-Aktivierung und -Funktionalisierung an *iso*-Propanol und dessen Derivat, dem 1,1,1-Trifluoro-*iso*-propanol, möglich.

Eine Voruntersuchung mit dem nichtfluorierten Komplex $[\text{RhCp}(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**32**) in C_6D_6 und geringen Mengen *iso*-Propanol (10 : 1) zeigten, dass eine Dehydrierung von *iso*-Propanol die Bildung von Aceton zur Folge hat (**Abbildung 2-102**).

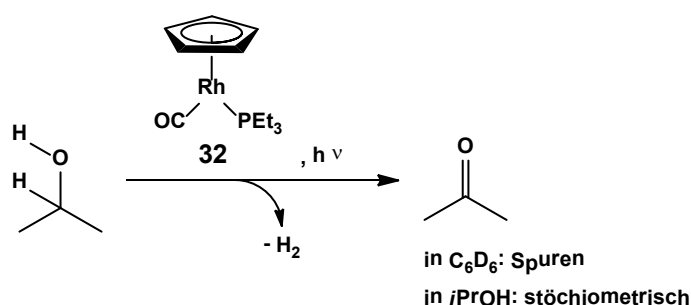


Abbildung 2-102 Dehydrierung von *iso*-Propanol unter Bildung von Aceton am nichtfluorierten Komplex $[\text{RhCp}(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**32**), gelöst in C_6D_6 oder *iso*-Propanol.

Die Umsetzung in reinem *iso*-Propanol mit C_6D_6 -Mesitylen-Kapillare als externe NMR-Referenz und Integrationsstandard zeigte nach einer Bestrahlung von 67 Stunden eine stöchiometrische Umsetzung zu Aceton bezogen auf die Menge des eingesetzten Metallkomplexes **32**. Das Singulettsignal im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.16$ ppm wird den Methylgruppen von Aceton zugeordnet. Schwache Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum derselben Lösung bei $\delta = 208.3$ und 19.0 ppm bestätigen die Annahme, dass es sich um Aceton handelt. Im GC/MS kann kein entsprechendes Signal für Aceton detektiert werden, da eine gaschromatografische Trennung von Aceton und *iso*-Propanol sowohl des Reaktionsgemisches als auch im Blindversuch nicht möglich war.

Unter Verwendung der fluorierten Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**), gelöst in einem homogenen PFMC/*i*PrOH-100:1-Gemisch, kann nach 33-stündiger Bestrahlung im ^1H -NMR-Spektrum das neue Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.89$ ppm Aceton zugeordnet werden. Bezogen auf die Menge an eingesetztem Komplex **31** erfolgt ein unterstöchiometrischer Umsatz von 56 %. Im PFMC/*i*PrOH-10:1-Zweiphasengemisch ist Komplex **31** vorrangig in der *iso*-Propanol-Phase gelöst. Die 89-stündige Bestrahlung ergab hier einen Umsatz von 46 % bezogen auf die Menge des eingesetzten Komplexes **31**. Im Gegensatz zur Reaktion der unfluorierten analogen

Verbindung **32** (siehe oben) kann unter Verwendung von **31**, gelöst in reinem *iso*-Propanol keine Dehydrierung beobachtet werden.

Bei Bestrahlung von Komplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) in PFMC/*iso*-Propanol-(10:1)-Zweiphasengemisch konnte keine Umsetzung zu Aceton beobachtet werden. Im Gegensatz dazu kann 1,1,1-Trifluoro-*iso*-propanol in einer 68-stündigen photolytischen Reaktion im homogenen PFMC/ $\text{CF}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ -(10 : 1)-Gemisch zu 1,1,1-Trifluoroaceton umgesetzt werden (**Abbildung 2-103**). Im ^1H -NMR-Spektrum der PFMC-Lösung wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.16$ ppm ein Singulettssignal durch die CH_3 -Gruppe des Dehydrierungsproduktes erzeugt. Gegen Mesitylen als externen Standard kann eine Umsatzzahl von $\text{TON} = 4$ reproduzierbar bestimmt werden.

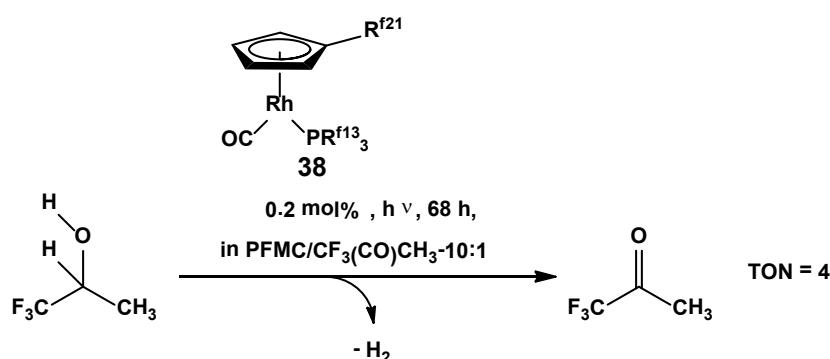


Abbildung 2-103 Katalytische Dehydrierung von 1,1,1-Trifluoro-*iso*-propanol in Anwesenheit von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) unter Bestrahlung in homogener Lösung.

Der Katalysatorvorläufer **38** wird über die Zeit vollständig zersetzt, was an dem Verschwinden des charakteristischen Dublettsignals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ersichtlich wird. Weiterhin ist es denkbar, dass durch die CF_3 -Gruppe im Substrat eine erhöhte Acidität der Protonen vorliegt und die Aktivierung der C–H-Bindung am Rh-Zentrum begünstigt wird. Mechanistisch findet die erste Bindungsspaltung höchstwahrscheinlich am Proton mit der stärksten Polarisierung und der geringsten sterischen Hinderung im Molekül statt. Demzufolge erfolgt vermutlich zuerst eine O–H-Bindungsspaltung des Substrates.^[109]

2.2.5 Umsetzung in überkritischem CO₂

Wie bereits angesprochen, zeichnen sich hochfluorierte Moleküle unter anderem durch ihre Eigenschaft aus in überkritischem CO₂ löslich zu sein.^[29a] Der oben beschriebene Metallkomplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) kann somit in überkritischem CO₂ gelöst und auf seine Reaktivität unter Bestrahlung getestet werden. Aufgrund eines angestrebten Arbeitsdruckes zwischen 75 und 90 bar werden Reaktionspfade am potentiell reaktiven Intermediat $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)\}$ (**41**) erwartet, die sich von denen bei Normaldruck unterscheiden können.

Die Vorbereitung und Durchführung einer Umsetzung im Autoklaven erfolgt unter Schlenkbedingungen. Zur optischen Kontrolle und Bestrahlung einer Reaktionsmischung wird ein Autoklav mit Saphirglasfenster und Heizmanschette verwendet. Die Bestrahlung einer Reaktionsmischung geschieht in vergleichbarer Weise zu oben beschriebenen Dehydrierungsreaktionen mittels einer 150 W Xe-Bogenlampe. Nach Beendigung der Bestrahlung werden alle gasförmigen und flüchtigen Bestandteile durch eine THF-*d*₈- und eine PFMC-Lösung bei -50 °C geleitet. Lösliche Moleküle lassen sich anschließend im NMR- und GC/MS-Spektrum identifizieren. Mögliche flüssige Reaktionsprodukte werden anschließend im Vakuum kondensiert und mittels GC/MS und NMR-spektroskopischen Methoden untersucht.

Löslichkeit in überkritischem CO₂

Zur Prüfung der Löslichkeit des Katalysatorvorläufers $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) in überkritischem Medium CO₂ bei 45 °C und 86 - 89 bar, wird der Komplex in PFMC gelöst, in den Autoklaven eingebracht und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mittels eines Kompressors wird CO₂ im Autoklaven komprimiert bis die Reaktionskammer zur Hälfte gefüllt ist (ca. 35 mL). Die Erhöhung der Temperatur auf 45 °C führt zu einem Druckanstieg auf ca. 86 - 89 bar, wobei ein Phasenwechsel von flüssig zu überkritisch beobachtet werden kann. Beim Phasenwechsel zum überkritischen Zustand sind keine unlöslichen Rückstände des Komplexes **38** an der Reaktorwand oder am Saphirglasfenster zu erkennen. Der farbige Komplex **38** färbt, aufgrund seiner guten Löslichkeit, die überkritische Phase braun. Es bildet sich ein

homogenes Stoffgemisch, welches aufgrund thermischer Konvektion in überkritischem CO₂ in der gesamten Reaktionskammer verteilt wird.^[29a, 29c, 31a]

2.2.5.1 Untersuchung zur Reaktivität von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)(PR^{f13})₃] (**38**) gegenüber C–H-Bindungen in überkritischer Phase

In Anlehnung an die beobachteten katalytischen Eigenschaften von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)(PR^{f13})₃] (**38**) in Dehydrierungsreaktionen gegenüber unterschiedlichen Cycloalkanen (**Kap. 2.2.4.2**) und CH₃(CHOH)CF₃ (**Kap. 2.2.4.3**) wird **38** mit Cyclooktan in überkritischem CO₂ photolytisch umgesetzt.

Im Autoklaven wird **38** mit einem Überschuss Cyclooktan versetzt und bei 56 °C und 75 bar in überkritischem CO₂ bestrahlt. Nach 16-stündiger Umsetzung werden die flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur durch eine -50 °C gekühlte THF-*d*₈- und PFMC-Lösung geleitet. Im ¹H-NMR-Spektrum beider Lösungen konnten keine Hinweise auf eine Dehydrierung von Cyclooktan gefunden werden. Es ist denkbar, dass die Dehydrierung von Cyclooktan aufgrund von Koordinationseigenschaften von CO₂ gehemmt ist. Ein Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 10.86$ ppm (in THF-*d*₈) liefert Hinweise auf die Bildung sehr geringer Mengen einer Carbonsäure. Das Lösungsmittel *sc*-CO₂ scheint demzufolge gleichzeitig als Substrat zu dienen und unter photolytischen Bedingungen metallvermittelt zu reagieren (**Abbildung 2-104**).

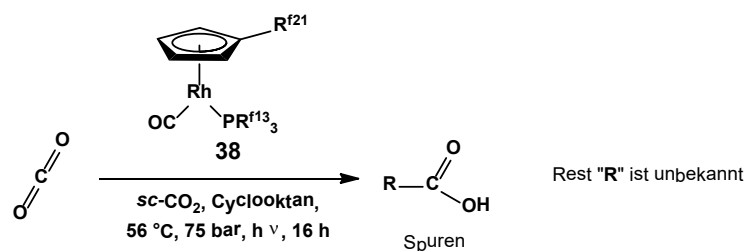


Abbildung 2-104 Bildung einer Carbonsäure nach photolytischer Umsetzung von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)(PR^{f13})₃] (**38**) und Cyclooktan in *sc*-CO₂.

JESSOP und Mitarbeiter berichten ebenfalls von einer Hydrierung des Kohlenstoffdioxids in überkritischem CO₂.^[35] Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann nicht gesagt werden um welchen Rest „R“ es sich handelt, da das ¹H-NMR-Spektrum im aliphatischen Bereich sehr stark überlagert ist und nur Spuren der Säure generiert wurden. Im ¹³C{¹H}-NMR-

Spektrum ist ein Signal geringer Intensität bei der chemischen Verschiebung von $\delta = 168.9$ ppm zu beobachten, was einer COOH-Gruppe zugeordnet werden kann. Ein HSQC-NMR-Experiment konnte jedoch keinen Aufschluss liefern. Auch aus einer GC/MS-Analyse wird keine Aussage über die Identität der gebildeten Carbonsäure erhalten. Es kann angenommen werden, dass es zu einer metallvermittelten Insertion von CO_2 in eine C–H-Bindung kommt. Ob diese am Substrat Cyclooctan oder in einem der Liganden einer metallorganischen Spezies stattfindet, kann nicht geklärt werden.

Analoge Reaktionsversuche zur Umsetzung von Butan lieferten keine Hinweise auf die Bildung möglicher Aktivierungsprodukte.

2.2.5.2 Katalytische Hydrierung in überkritischem CO_2

Im Gegensatz zur Dehydrierung von Alkanen im perfluorierten Lösungsmittel (siehe **Kap. 2.2.4**) kann vermutet werden, dass beim Vorliegen eines Gleichgewichts unter Einfluss eines hohen äußeren Druckes die umgekehrte Reaktion - eine Hydrierung einer C=C-Doppelbindung - abläuft. In überkritischem CO_2 sollte demzufolge untersucht werden, ob unter Verwendung des Vorläufers $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}})_3]$ (**38**) eine photolytisch induzierte Hydrierung einer Alkenbindung katalytisch erfolgen kann.

Komplex **38** wird dazu mit Neohexen (3,3-Dimethyl-1-buten) und 10 bar $\text{H}_2(\text{g})$ versetzt, in überkritischem CO_2 (53°C , $p_{\text{End}} = 86$ bar) gelöst und für 16 Stunden bestrahlt (**Abbildung 2-105**).

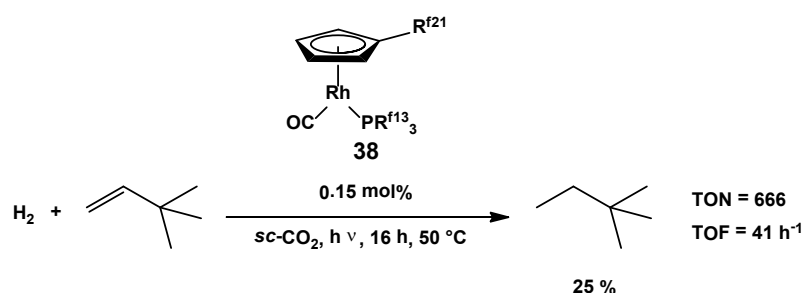


Abbildung 2-105 Katalytische Hydrierung von Neohexen mit $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}})_3]$ (**38**) in überkritischem CO_2 unter Bestrahlung.

Es bildet sich mit 25 %-igem Umsatz, bezogen auf die eingesetzte Menge Neohexen, das Hydrierungsprodukt 2,2-Dimethylbutan. Es wird eine reproduzierbare Umsatzzahl von

TON = 666 und eine Umsatzrate von TOF = 41 h⁻¹ bestimmt. Es kann angenommen werden, dass die Reaktion entsprechend dem abgebildeten Mechanismus verläuft, wobei es im einleitenden Schritt zur photolytischen CO-Abspaltung kommt und das weiterhin in der überkritischen Phase lösliche Intermediat $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{PR}^{\text{f13}})_3\}$ (**41**) gebildet wird (Abbildung 2-106).^[110]

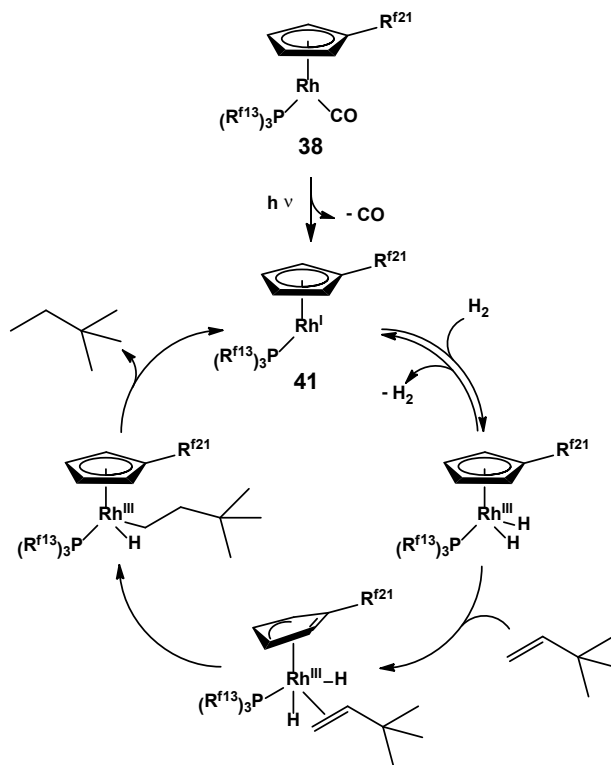


Abbildung 2-106 Angenommener Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Neohexen.

Die oxidative Addition von Wasserstoff und die anschließende Koordination eines Neohexenmoleküls können unter Haptizitätswechsel (*Ringslip*) des Cyclopentadienyl-Liganden von η^5 zu η^3 erfolgen.^[51c, 58b, 111] Die anschließende migratorische Insertion führt vermutlich zur Bildung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{PR}^{\text{f13}})_3]$. Analoge Iridium- und Rhodiumverbindungen beschrieb BERGMANN 1986.^[71b, 112] Anschließend erfolgt eine reduktive Eliminierung, was zur erneuten Generierung der 16 VE-Spezies **41** führt und den katalytischen Zyklus schließt.^[110]

Katalytische Hydrierungsreaktionen finden seit den 1980er Jahren breite Anwendung und sind auch heute noch Gegenstand aktueller Forschungen.^[113]

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Reaktivität fluorierter Organometallkomplexe des Rhodiums und Iridiums. Da die Verwendung eines perfluorierten Lösungsmittels für Untersuchungen von katalytischen Eigenschaften angestrebt wurde, stand eine hohe Löslichkeit der Metallkomplexe in Perfluormethylcyclohexan (PFMC) im Fokus der Synthesebestrebungen. Es erfolgten Studien zur C–H-Bindungsaktivierung unter Verwendung eines hochfluorierten Rhodiumkomplexes, wobei katalytische Aktivitäten bei Dehydrierungsreaktionen beobachtet werden konnten.

Um die fluorophilen Eigenschaften von Metallkomplexen zu erhöhen, wurden fluoriierte Ketten der Art $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1} = \text{R}^f$ (R^f : $\text{R}^{f13} = \text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}^{f17} = \text{C}_8\text{F}_{17}$ oder $\text{R}^{f21} = \text{C}_{10}\text{F}_{21}$) als Strukturmotiv gewählt. Die Darstellung der verwendeten Dicarboxylkomplexe $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f13})(\text{CO})_2]$ (**7**), $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f17})(\text{CO})_2]$ (**8**), $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})(\text{CO})_2]$ (**9**) und $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f17})(\text{CO})_2]$ (**10**) gelang durch Umsetzung der synthetisierten Ligandenvorläufer $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{f13}\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{f13}$ (**3**), $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{f17}$ (**4**) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{f21}$ (**5**) (**Abbildung 3-1**).

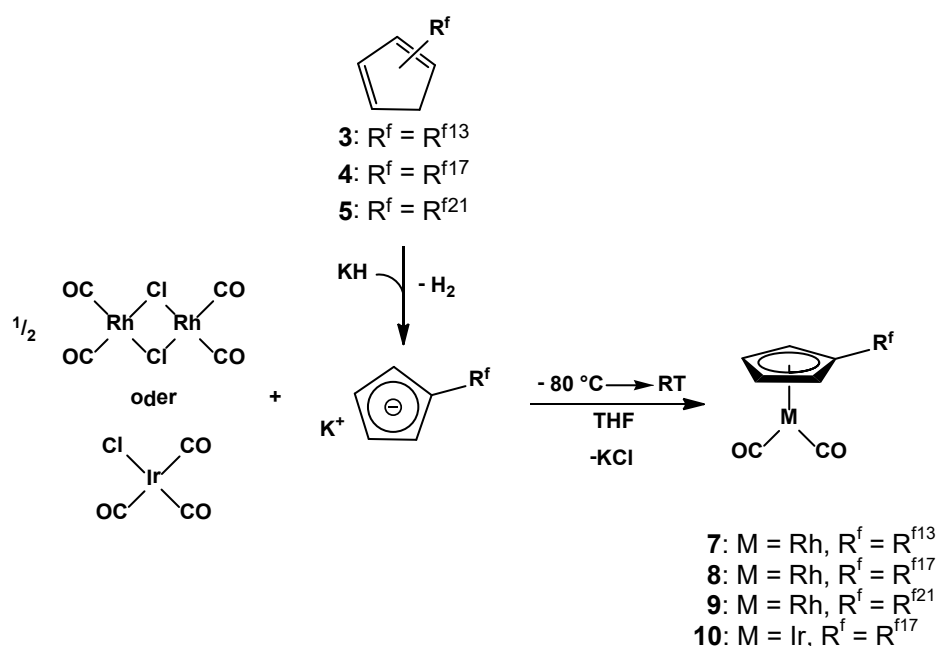


Abbildung 3-1 Darstellung fluorierter Cyclopentadienylkomplexe des Rhodiums und Iridiums mit je zwei Carbonylliganden.

Die Instabilität der gezeigten Rhodiumkomplexe äußerte sich in der Bildung von di- und trinuklearen Rh-Clusterverbindungen, deren Charakterisierung ebenfalls erfolgte. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten Röntgenkristallstrukturdaten des Rh₃-Clusters $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})(\text{CO})]$ (**22**) erhalten werden (**Abbildung 3-2**).^[46a]

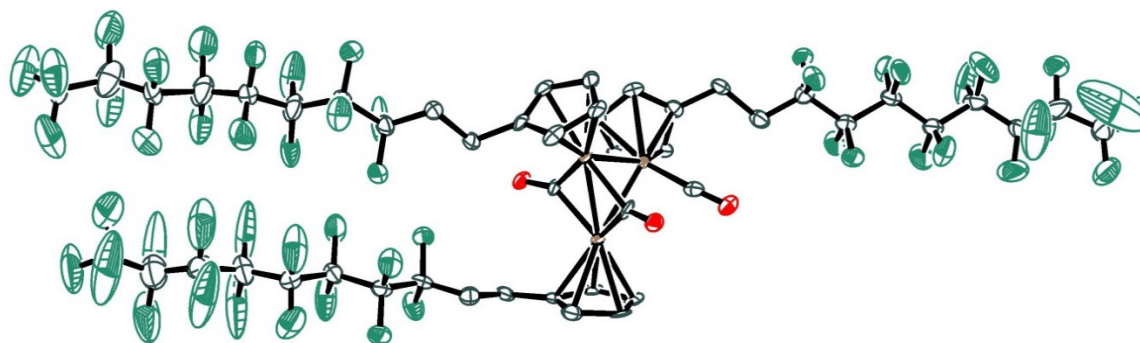


Abbildung 3-2 Molekülstruktur von $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl7}})(\text{CO})]$ (**22**) im Festkörper. Raumgruppe $P\bar{1}$.

Durch photolytische Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit Methyljodid war die Rh(III)-Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{COMe})(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**) in einer oxidativen Additionsreaktion zugänglich (**Abbildung 3-3**).

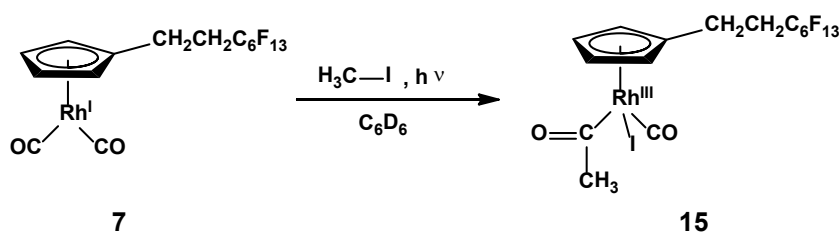


Abbildung 3-3 Darstellung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{CO})]$ (**15**).

Die Komplexverbindung **7** zeigte außerdem reaktive Eigenschaften gegenüber der Aktivierung von Si–H-Bindungen. Unter oxidativer Addition am Zentralmetall konnten in diesem Zusammenhang die Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{H})(\text{SiPh}_3)(\text{CO})]$ (**16**), $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{H})(\text{Si}t\text{Bu}_3)(\text{CO})]$ (**17**), $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2]$ (**19**) in einer thermisch oder photochemisch induzierten Reaktion dargestellt werden (**Abbildung 3-4**).

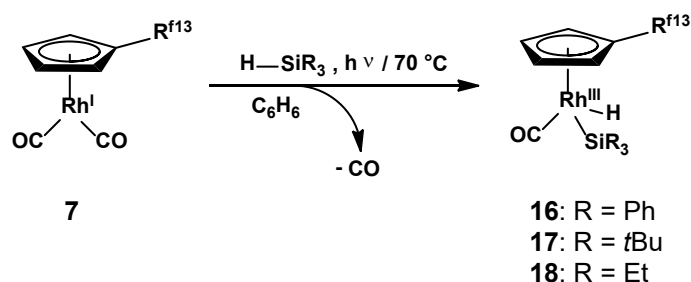


Abbildung 3-4 Aktivierung der Si-H-Bindung von primären Silanen an $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**).

Weiterhin zeigte Verbindung **7** durch photolytische Umsetzung in Gegenwart von Dideuterium D_2 einen unvollständigen intramolekularen Wasserstoffaustausch unter Freisetzung nachweisbarer Mengen von HD. Die Protonensubstitution fand dabei im Ringsystem des Cyclopentadienylfragmentes statt (**Abbildung 3-5**).

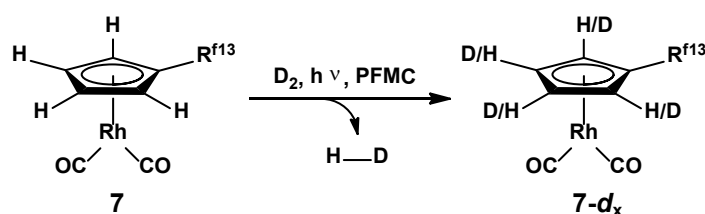


Abbildung 3-5 Intramolekularer Wasserstoffaustausch an $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) mit D_2 in PFMC unter Bildung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{4-x}\text{D}_x\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7-d_x**) und HD.

Vor dem Hintergrund stabile mononukleare Komplexe zu erhalten, sind über die Einfuhr von Phosphanliganden die Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**28**), $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**), $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**30**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**) zugänglich gemacht worden. Derartige Komplexe neigen bei längerer Lagerung in Lösung nicht zu Zersetzungsprozessen. Die Löslichkeit in PFMC ist gut, jedoch findet im PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch eine Verteilung in beiden Phasen statt. Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) mit Methyljodid lieferte in einer oxidativen Addition die zu **15** analoge Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**, **Abbildung 3-6**).

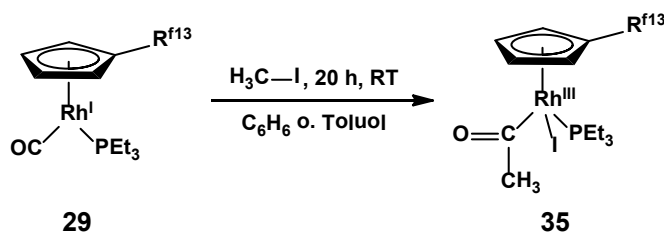


Abbildung 3-6 Darstellung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**).

Im Hinblick auf eine Steigerung der fluorophilen Eigenschaften wurde der potentielle Ligand $\text{PR}^{\text{f}13}_3$ (**6**) synthetisiert und sowohl zur Darstellung der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}17})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**37**), dem bereits bekannten Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**)^[27a] als auch der Iridiumspezies $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}17})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**39**) verwendet (**Abbildung 3-7**).

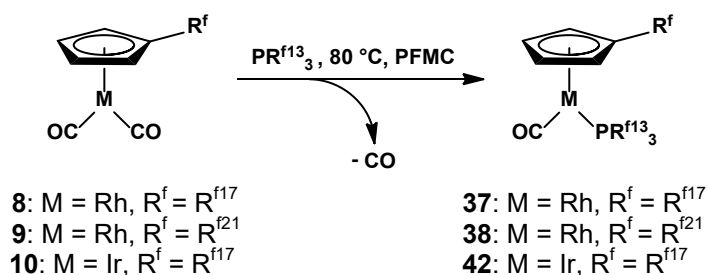


Abbildung 3-7 Darstellung hochfluorierter Verbindungen durch Einfuhr eines fluorierten Phosphans.

Die Löslichkeit in PFMC konnte durch die Einfuhr des fluorierten Phosphans soweit erhöht werden, dass in einem PFMC/Toluol-Zweiphasengemisch eine ausschließliche Löslichkeit in der perfluorierten Phase vorliegt. Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft waren homogenkatalytische Untersuchungen mit $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) als Katalysatorvorläufer in Dehydrierungsreaktionen möglich (**Abbildung 3-8**).

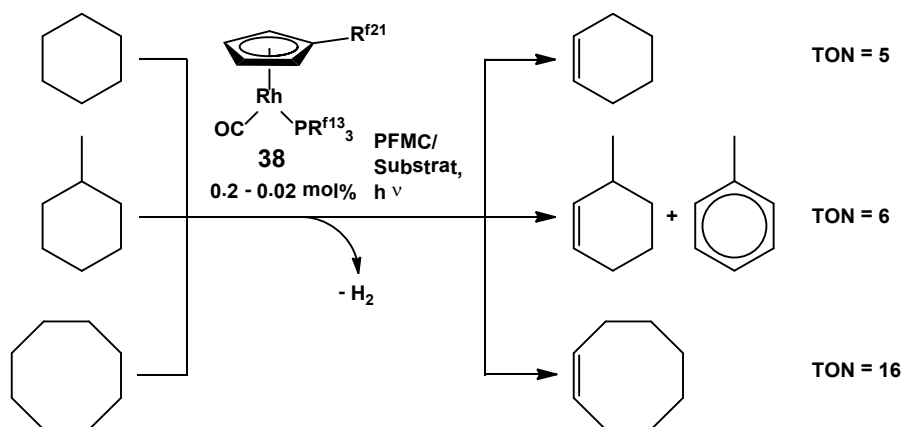


Abbildung 3-8 Katalytische Dehydrierung verschiedener Cycloalkane im PFMC/Substrat-Zweiphasengemisch unter Verwendung des Katalysatorvorläufers $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**).

Die Reaktionen fanden dabei in der perfluorierten Phase statt und es konnten Umsatzzahlen zwischen $\text{TON} = 5 - 16$ erhalten werden.

Reaktivitätsstudien in überkritischem CO₂ haben gezeigt, dass eine photolytisch induzierte homogenkatalytische Hydrierung eines Alkens wiederum unter Verwendung des Komplexes **38** mit einer hohen Umsatzzahl von TON = 666 möglich ist (Abbildung 3-9).

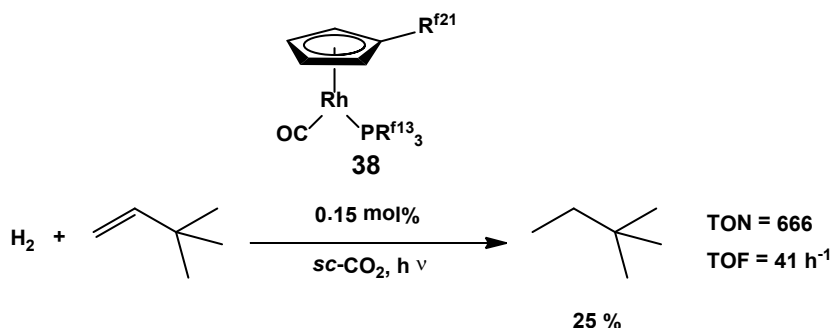


Abbildung 3-9 Katalytische Hydrierung von Neohexen in Gegenwart des photolytisch aktiven Komplexes [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)(PR^{f13}₃)] (**38**) in überkritischem Kohlenstoffdioxid.

In zukünftigen Untersuchungen zu homogenkatalytischen Reaktionen in perfluoriertem Lösungsmittel oder überkritischem CO₂ ist die Verwendung von Molekülen mit einem Massenanteil an Fluor von mindestens $w_F = 60$ % essentiell. Aufgrund dessen, dass der Präkatalysator in den gezeigten Dehydrierungsreaktionen relativ schnell zersetzt wird, kann der Einsatz von mehrzähligen Chelatliganden sinnvoll sein. Hier bieten sich Systeme aus verbrückten Cyclopentadienyl-Phosphanliganden an.^[114] Dies kann dazu führen, dass unter Bestrahlung die Lebensdauer der gebildeten Metallspezies und insbesondere der aktiven Spezies erhöht wird, was wiederum eine Aktivitätssteigerung zur Folge haben könnte.

Bei Umsetzungen in überkritischer Phase kann die Verwendung weiterer Substrate in Hydrierungsreaktionen vielversprechend sein. Analog zur Hydrierung einer organischen C=C-Doppelbindung ist es vorstellbar, dass anstelle des Einsatzes von molekularem Wasserstoff beispielsweise auch Methan genutzt werden könnte, um dieses im Zuge einer Hydromethylierungsreaktion am Substrat zu addieren.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre und unter Verwendung der *Schlenk*-Technik durchgeführt. Alternativ wurde in einer Argon-Glove-Box der Firma *MBraun* gearbeitet. Alle eingesetzten Glasgeräte wurden im KOH- und HCl-Bad gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült, bei 130 °C getrocknet und unmittelbar vor Benutzung bei 500 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar ausgeheizt. Trockene und sauerstofffreie Lösungsmittel wurden mit Standardmethoden erhalten. Der Großteil der verwendeten Lösungsmittel (eingeschlossen deuterierte) wurde über Natrium, einer Na/K-Legierung oder Solvona® der Firma *Dr Bilger* getrocknet, auf Molekularsieb (3 - 4 Å) destilliert und mittels der „freeze-pump-thaw“-Technik (einfrieren - Vakuum ziehen - auftauen) entgast. Perfluormethylcyclohexan wurde über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und ebenfalls entgast.

Experimente unter stark erhöhtem Druck zwischen 5 - 90 bar wurden unter *Schlenk*-Bedingungen im Autoklaven mit Saphirglasfenster der Firma *Dieckers* durchgeführt. Die Temperatursteuerung erfolgte mittels einer maßangefertigten Heizmanschette der Firma *Horst*. Mittels des *Haslkel* 4AG-25 Air-Driven Gasbooster wurde das jeweilige Brauchgas komprimiert.

4.2 Chemikalien

Alle kommerziell erworbenen Chemikalien wurden vor deren Benutzung entgast. Folgende Chemikalien wurden von der Firma *Sigma Aldrich* bezogen: ^{13}CO , HSiEt_3 , HSi^iBu_3 , HSiPh_3 und Methylmagnesiumbromidlösung. Alle fluorierten Chemikalien wurden von der Firma *ABCR* bezogen. Gasförmiges H_2 , CO_2 , CH_4 und CO wurden von *Air Liquide* erhalten. Von der Firma *Heraeus* wurden die Edelmetallvorläufer IrCl_3 und $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bezogen.

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesemethoden dargestellt: $\text{IrCl}(\text{CO})_3$ ^[115], $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ ^[116], Triethylphosphan^[117], Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctane)phosphan (**6**)^[118], $[\text{RhCp}(\text{CO})_2]$ ^[51d], $[\text{RhCp}(\text{CO})\text{-(PEt}_3)]$ (**12**)^[18b], $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (**3**: $n = 6$, **4**: $n = 8$, **5**: $n = 10$)^[27b], $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})\text{-(CO)}_2]$ (**9**)^[27a] und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{f21})\text{(CO)(PR}^{f13}_3)]$ (**38**)^[27a].

4.3 Instrumentelle Analytik

CHN-Analyse

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin mit einem *HEKAtech Euro* Elemental Analyzer durchgeführt. Die Proben wurden zur Bestimmung der C-, H- und N-Gehalte in Silberschiffchen abgefüllt und anschließend verbrannt.

ESI- und LIFDI-TOF-Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden an einem *Bruker Esquire* 3000 Ion-trap Massenspektrometer vom Service des Instituts für Chemie, *Humboldt-Universität zu Berlin*, aufgenommen.

Die LIFDI-Messungen wurden an einem Q-TOF-2TM Massenspektrometer mit einer *Linden-CMS* LIFDI 700 Ionenquelle gemessen.

GC-Massenspektrometrie

Die GC-MS-Analysen wurden an einem *Agilent* 6890N Gaschromatographen mit einer Kapillarsäule *Agilent* 19091S-433 *Hewlett-Packard* 5 MS (30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 µm Filmdicke) mit Helium als Trägergas (74.1 kPa) und einem *Agilent* 5973 Network mass selective detector durchgeführt. Die Elektronenstoßionisierung (EI) erfolgte mit einer Ionisierungsspannung von 70 eV. Die Injektor- und Detektortemperatur betrug 280 °C. Verwendetes Temperaturprogramm: 50 °C für 2 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 6 min isotherm.

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem *Bruker* Vertex 70 Spektrometer aufgenommen, welches mit einem pyroelektrischen Detektor (DTGS-Detektor) und einer Golden-Gate-ATR-Einheit (Diamant; $\lambda = 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) ausgestattet ist. Es wurden Feststoffproben oder Öle in einer Inertgasatmosphäre aus Argon vermessen. Die Intensität der

Absorptionsbanden wird folgendermaßen eingeordnet: vs = very strong (sehr stark), s = strong (stark), m = medium (mittel), w = weak (schwach), br = broad (breit), sh = shoulder (Schulter).

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem *Bruker DPX 300*-, *AVIII 300*- und *AVANCE 400*- oder *500*-Spektrometer durchgeführt. Als Referenz für ^1H -NMR-Messungen dienten die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel (Benzol- d_5 $\delta = 7.16$ ppm, Toluol- d_7 $\delta = 2.08$ ppm, THF- d_7 $\delta = 3.58$ ppm, Acetonitril- d_2 $\delta = 1.94$ ppm). Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurden auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel referenziert (C_6D_6 $\delta = 128.06$ ppm, THF- d_8 $\delta = 67.21$ ppm). Die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurden gegen C_6F_6 ($\delta = -162.9$ ppm) und die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen gegen 85 %-ige H_3PO_4 ($\delta = 0.0$ ppm) als externen Standard referenziert. Unter Verwendung von Perfluormethylcyclohexan als Lösungsmittel wurde mit einer C_6D_6 -Kapillare als externe Resonanz gearbeitet. Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in parts per million (ppm) gegen die entsprechende Referenz (s. o.) angegeben. Die Beträge der Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur Beschreibung der Resonanzsignalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breit, v = virtuelle Aufspaltung.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Strukturdaten an Einkristallen wurden an einem *Bruker D8 Venture* area detector mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) bei 90 K durchgeführt. Multiscan Absorptionskorrekturen wurden über SADABS^[119] erhalten. Die Strukturen wurden über eine „intrinsic phasing“ Methode (SHELXT-2013) gelöst und wenn möglich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome (SHELX-97) verfeinert.^[120] Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch korrekt hinzugefügt und über ein „riding model“ verfeinert.

UV-Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren wurde ein *Cary 100 Scan* Spektrophotometer der Firma *Varian* verwendet. Die Proben wurden in Benzol gelöst und in Quarzglasküvetten (Suprasil) vermessen. Die Banden werden folgendermaßen bezeichnet: s = strong (stark), m = medium (mittel), w = weak (schwach), br = broad (breit), sh = shoulder (Schulter).

4.4 Bestrahlungsexperimente

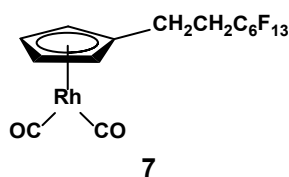
Alle photochemischen Experimente wurden mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe der Firma *L.O.T.-Oriol* durchgeführt. Es wurde aus einem Abstand von 30 cm eingestrahlt, wobei unterschiedliche Reaktionsgefäße zum Einsatz kamen. Es kann zwischen folgenden Bedingungen unterschieden werden:

- 1: Im DURAnglas-NMR-Rohr erfolgte die Bestrahlung einer Probelösung bei Raumtemperatur ohne Rühren.
- 2: Im DURAnglas-Schlenkrohr erfolgte die Bestrahlung einer Probelösung bei Raumtemperatur mit Rühren.
- 3: Im Bestrahlungsreaktor erfolgte die Bestrahlung eines Reaktionsgemisches durch ein Saphirglasfenster bei 45 - 50 °C und ca. 86 - 89 bar Überdrucks in überkritischer Phase ohne Rühren.

4.5 Synthese von Komplexen und analytische Daten

4.5.1 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(\text{CO})_2]$ (**7**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(^{13}\text{CO})_2]$ (**7'**)

Der Ligandvorläufer $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{fl3}}$ (**3**) (670 mg, 1.6 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Lösung wird zu einer Suspension von KH (94 mg, 2.3 mmol) in 15 ml THF gegeben und 4 h unter langsamer Erwärmung auf $5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wird erneut auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (332 mg, 853.9 μmol) in 20 mL THF zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 24 h Rühren wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan ($2 \times 15\text{ ml}$) extrahiert. Die braune Hexanlösung wird auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und nach 2 h abfiltriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile vom Filtrat wird **7** als braunes Öl erhalten. Ausbeute: 800 mg (86 %).



UV-Vis (C_6H_6): $\lambda = 228\text{ (sh)}, 291\text{ (s)}, 346\text{ (sh)}, 438\text{ (sh)}\text{ nm}$.

IR (ATR, pur): $\tilde{\nu} = 2043\text{ (s, CO}_{\text{sym}}), 1975\text{ (s, CO}_{\text{asym}}), 1236 - 1143\text{ (s br, CF)}\text{ cm}^{-1}$.

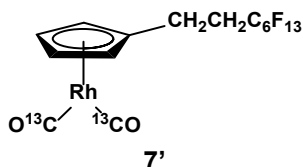
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.75\text{ (vt, 2 H, } J_{\text{H,H}} = 2.0\text{ Hz, C}_5\text{H}_4), 4.67\text{ (vt, 2 H, } J_{\text{H,H}} = 2.0\text{ Hz, C}_5\text{H}_4), 2.12\text{ (m, 2 H, CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2), 1.94\text{ (m, br 2 H, CH}_2\text{CF}_2)$; (300.1 MHz, PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 5.29\text{ (vt, 2 H, } J_{\text{H,H}} = 2.0\text{ Hz, C}_5\text{H}_4), 5.22\text{ (vt, 2 H, } J_{\text{H,H}} = 2.0\text{ Hz, C}_5\text{H}_4), 2.57\text{ (m, 2 H, CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2), 2.28\text{ (m, br 2 H, CH}_2\text{CF}_2)$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 192.2\text{ (d, } ^1J_{\text{C,Rh}} = 84\text{ Hz, CO)}, 109.6\text{ (d, } ^1J_{\text{C,Rh}} = 4\text{ Hz, C}_{\text{ipso}}), 87.9\text{ (d, } ^1J_{\text{C,Rh}} = 3\text{ Hz, CH)}, 86.6\text{ (d, } ^1J_{\text{C,Rh}} = 4\text{ Hz, CH)}, 34.1\text{ (t, } ^2J_{\text{C,F}} = 22\text{ Hz, CH}_2\text{CF}_2), 18.89\text{ (m, CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)$ ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -81.3\text{ (tt, 3 F, } ^4J_{\text{F,F}} = 10\text{ Hz, } ^3J_{\text{F,F}} = 2\text{ Hz, CF}_3), -114.3\text{ (m, 2 F, CH}_2\text{CF}_2), -122.1\text{ (m, 2 F, CF}_2), -123.1\text{ (m, 2 F, CF}_2), -123.7\text{ (m, 2 F, CF}_2), -126.4\text{ (m, 2 F, CF}_2)$ ppm.

MS (GC/MS, EI, C_6H_6), m/z : ber. für $C_{15}H_8F_{13}O_2Rh^+$: 569.9; gef.: 570.0; ber. für $(C_{14}H_8F_{13}ORh^+)$: 541.9; gef.: 542.0; ber. für $(C_{13}H_8F_{13}Rh^+)$: 514.0; gef.: 514.0.

Die Synthese von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f13})(^{13}CO)_2]$ (**7'**) erfolgt analog zu **7** ausgehend vom Ligandvorläufer $C_5H_5R^{f13}$ (420 mg, 1.0 mmol), KH (62 mg, 1.55 mmol) und $[Rh(\mu-Cl)(^{13}CO)_2]_2$ (170 mg, 434 μ mol) in insgesamt 15 mL THF. Verbindung **7'** wird als ein braunes Öl erhalten. Ausbeute: 397 mg (80 %).



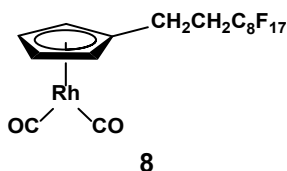
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1994$ (s, $^{13}CO_{sym}$), 1928 (s, $^{13}CO_{asym}$), $1234 - 1143$ (s br, CF) cm^{-1} .

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 192.2$ (d, Intensität $\gg C_5H_4$ -Signale, $^1J_{C,Rh} = 84$ Hz, CO) ppm, alle übrigen Signale analog zu Verbindung **7**.

1H - und $^{19}F\{^1H\}$ -NMR: siehe Verbindung **7**.

4.5.2 Synthese von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f17})(CO)_2]$ (**8**)

Der Ligandvorläufer $C_5H_5R^{f17}$ (**4**) (153.7 mg, 0.3 mmol) wird in 30 ml THF gelöst und auf -80 °C gekühlt. Die Lösung wird zu einer Suspension von KH (23.9 mg, 400 μ mol) in 20 ml THF gegeben und 4 h unter langsamer Erwärmung auf 5 °C gerührt. Es wird erneut auf -80 °C gekühlt und eine Lösung von $[Rh(\mu-Cl)(CO)_2]_2$ (58.3 mg, 0.15 mmol) in 15 mL THF zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 24 h Rühren wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (2×15 ml) extrahiert. Die braune Hexanlösung wird auf -80 °C gekühlt und nach 2 h abfiltriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile vom Filtrat wird **8** als braunes Öl erhalten. Ausbeute: 138.7 mg (69 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2044$ (s, CO_{sym}), 1978 (s, CO_{asym}), $1240 - 1145$ (m br, CF) cm^{-1} .

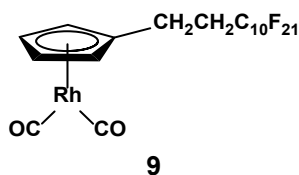
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.75$ (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, C_5H_4), 4.68 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, C_5H_4), 2.13 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 1.95 (m, 2 H, CH_2CF_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 192.2$ (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 83$ Hz, CO), 109.6 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 4$ Hz, C_{ipso}), 87.9 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3$ Hz, CH), 86.6 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 4$ Hz, CH), 34.1 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 22$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 18.9 (m, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2}$) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -81.3$ (tt, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 9$ Hz, $^3J_{\text{F,F}} = 2$ Hz, CF_3), -114.2 (m, 2 F, CH_2CF_2), -121.9 (m, 2 F, CF_2), -122.1 (m, 4 F, CF_2), -123.0 (m, 2 F, CF_2), -123.6 (m, 2 F, CF_2), -126.4 (m, 2 F, CF_2) ppm.

4.5.3 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})_2]$ (**9**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(^{13}\text{CO})_2]$ (**9'**)

Der Ligandvorläufer $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f21}}$ (**5**) (612.2 mg, 1.0 mmol) wird in 60 ml THF gelöst und auf -40 °C gekühlt. Die Lösung wird zu einer Suspension von KH (60.2 mg, 1.5 mmol) in 20 ml THF gegeben und 3 h unter langsamer Erwärmung auf 0 °C gerührt. Es wird erneut auf -40 °C gekühlt und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (200.0 mg, 0.5 mmol) gelöst in 25 mL THF zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 3 d Rühren wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (2×15 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile wird **9** als brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 538.3 mg (70 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2047$ (m, CO_{sym}), 1981 (m, CO_{asym}), 1242 - 1149 (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.75$ (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 4.68 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 2.14 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 1.97 (m, 2 H, CH_2CF_2) ppm.

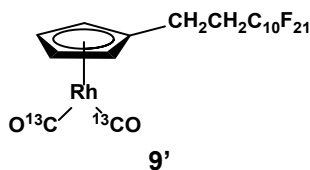
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 192.3$ (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 83$ Hz, CO), 109.6 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 4$ Hz, C_{ipso}), 87.9 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3$ Hz, CH), 86.6 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 4$ Hz, CH), 34.2 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 22$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 18.9 (m, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2}$) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -81.3$ (tm, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, CF_3), -114.3 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.0 (m, 10 F, CF_2), -123.0 (m, 2 F, CF_2), -123.6 (m, 2 F, CF_2), -126.5 (m, 2 F, CF_2) ppm.

MS (EI, MeOH), m/z : ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{F}_{21}\text{O}_2\text{Rh}^+$: 769.9; gef.: 769.9.

CHN-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{F}_{21}\text{O}_2\text{Rh}$ (770.14): C 29.6, H 1.1; gef.: C 29.4, H 1.1.

Die Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(^{13}\text{CO})_2]$ **9'** erfolgt analog zu **9** ausgehend von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(^{13}\text{CO})_2]_2$ in einer (1 : 9)-Mischung mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$. Die Charakterisierung von **9'** wird in Gegenwart von Verbindung **9** durchgeführt.



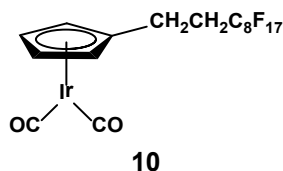
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2003$ (w sh, $^{13}\text{CO}_{\text{sym}}$), 1943 (w sh, $^{13}\text{CO}_{\text{asym}}$), $1242 - 1149$ (br, CF) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 192.3$ (d, Intensität \gg C_5H_4 -Signale, $^1J_{\text{C,Rh}} = 83$ Hz, CO) ppm, alle übrigen Signale analog zu Verbindung **9**.

^1H - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR: siehe Verbindung **9**.

4.5.4 Synthese von $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**10**)

Der Ligandvorläufer $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f17}}$ (**4**) (180.0 mg, 351 μmol) wird bei -60 °C zu einer Suspension von KH (18.0 mg, 449 μmol) in 17 mL THF gegeben und 3 h unter langsamer Erwärmung auf -20 °C gerührt. Anschließend wird auf -80 °C gekühlt und in 5 mL THF gelöstes $\text{IrCl}(\text{CO})_3$ (115 mg, 369 μmol) zugegeben. Nach langsamer Erwärmung auf RT wird 2 d gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach braun-schwarz zu beobachten ist. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand einmal mit 10 mL Pentan bei -60 °C extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Vakuum entfernt, der Rückstand 2 h im Vakuum auf 45 °C erhitzt und nochmals mit 5 mL PFMC extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **10** als brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 217.6 mg (77 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2038 (m, CO_{sym}), 1970 (m, CO_{asym}), 1241 - 1148 (s br, CF) cm⁻¹.

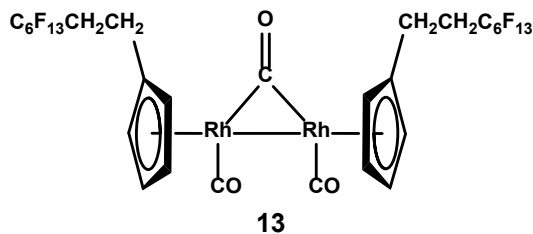
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.64 (vt, 2 H, $J_{H,H}$ = 2.1 Hz, C₅H₄), 4.51 (vt, 2 H, $J_{H,H}$ = 2.1 Hz, C₅H₄), 2.10 (m, 2 H, CH₂CF₂), 1.95 (m, 2 H, CH₂CH₂CF₂) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -81.2 (tm, 3 F, $^4J_{F,F}$ = 10 Hz, CF₃), -114.7 (m, 2 F, CH₂CF₂), -121.9 (m, 2 F, CF₂), -122.1 (m, 4 F, CF₂), -123.0 (m, 2 F, CF₂), -123.6 (m, 2 F, CF₂), -126.5 (m, 2 F, CF₂) ppm.

MS (LIFDI, Toluol), m/z : ber. für C₁₇H₈F₁₇O₂Ir⁺: 760.0; gef.: 760.0.

4.5.5 Bildung des dinuklearen Komplexes [Rh₂(η^5 -C₅H₄R^{f13})₂(μ -CO)(CO)₂] (13)

Die Lagerung von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f13})(CO)₂] (7) über 24 h in C₆D₆ bei Raumtemperatur führt zur Bildung geringer Mengen von Verbindung **13** (Verhältnis 7/**13** = 10 : 1). Die Charakterisierung von **13** wird in Gegenwart von Verbindung 7 durchgeführt.



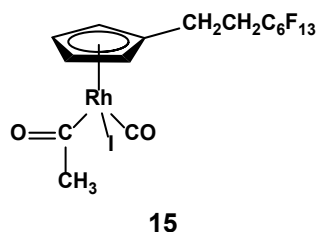
IR (ATR, pur): $\tilde{\nu}$ = 1816 (w, μ -CO) cm⁻¹. Die terminale CO- und die CF-Banden werden von Verbindung 7 überlagert.

¹H-NMR (300.1 Hz, C₆D₆): δ = 5.02 (vt, 4 H, $J_{H,H}$ = 2.1 Hz, C₅H₄), 4.81 (vt, 4 H, $J_{H,H}$ = 2.1 Hz, C₅H₄), 2.35 (m, 4 H, CH₂CH₂CF₂) ppm. Das CH₂CF₂-Signal kann aufgrund von Überlagerungen durch die Signale von 7 nicht eindeutig zugeordnet werden.

4.5.6 Synthese von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f13})(COCH₃)(I)(CO)] (15)

Im NMR-Rohr wird [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f13})(CO)₂] (7) (42.8 mg, 74 μ mol) in 0.7 mL Benzol-*d*₆ gelöst und Methyljodid (6.8 μ L, 108 μ mol) zugetropft. Die braune Lösung wird

anschließend 24 h mit einer 150 W Xe-Bogenlampe mit 30 cm Abstand bestrahlt, wobei eine rote Lösung entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und **15** als rotes Öl erhalten. Ausbeute: 51.6 mg (98 %).



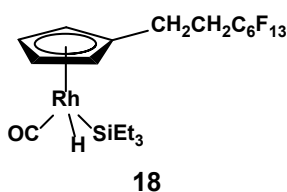
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2072 (m, CO), 1719 (m, Acetyl-CO), 1233 - 1144 (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz; C_6D_6): δ = 4.57 (m, 2 H, C_5H_4), 4.15 (m, 2 H, C_5H_4), 2.94 (m, 3 H, CH_3), 2.45 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.88 (m br, 2 H, CH_2CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz; C_6D_6): δ = -81.2 (m, 3 F, CF_3), -113.8 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.1 (m, 2 F, CF_2), -123.1 (m, 2 F, CF_2), -123.5 (m, 2 F, CF_2), -126.4 (m, 2 F, CF_2) ppm.

4.5.7 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$ (**18**)

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) (48.1 mg, 60 μmol) wird in 10 mL Benzol gelöst und Triethylsilan (14 μL , 87 μmol) zugetropft. Die braune Lösung wird 16 h bei 70 °C gerührt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei -40 °C mit 5 mL Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 mL Pentan aufgenommen und 3 h bei -130 °C gelagert, wobei eine rote Substanz ausfällt. Es wird abfiltriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und **18** als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 36.7 mg (93 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2005 (m, CO), 1236 - 1045 (s br, CF) cm^{-1} .

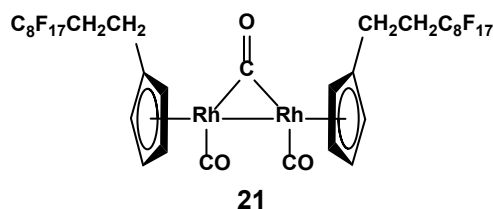
^1H -NMR (300.1 MHz; C_6D_6): δ = 4.89 (m, 1 H, C_5H_4), 4.76 (m, 2 H, C_5H_4), 4.70 (m, 1 H, C_5H_4), 2.30 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.04 (m, 2 H, CH_2CF_2), 1.07 (t, 9 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH_3), 0.83 (m, 6 H, SiCH_2), -12.06 (d, 1 H, $^1J_{\text{H,Rh}} = 34.3$ Hz, RhH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz; C_6D_6): δ = 191.7 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 80$ Hz, CO), 112.3 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2$ Hz, C_{ipso}), 90.7 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3$ Hz, CH), 87.8 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2$ Hz, CH), 87.5 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2$ Hz, CH), 86.7 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2$ Hz, CH), 34.7 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 22$ Hz, CH_2CF_2), 18.4 (t, $^3J_{\text{C,F}} = 5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 12.9 (s, CH_3), 9.3 (s, SiCH_2) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz; C_6D_6): δ = -81.2 (tt, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{F,F}} = 3$ Hz, CF_3), -114.3 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.1 (m, 2 F, CF_2), -123.1 (m, 2 F, CF_2), -123.6 (m, 2 F, CF_2), -126.4 (m, 2 F, CF_2) ppm.

4.5.8 Bildung des dinuklearen Komplexes $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**21**)

Die Lagerung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl}7})(\text{CO})_2]$ (**8**) über 24 h in C_6D_6 bei Raumtemperatur führt zur Bildung geringer Mengen von Verbindung **21** (Verhältnis **8**/**21** = 10 : 1). Die Charakterisierung von **21** wird in Gegenwart von Verbindung **8** durchgeführt.

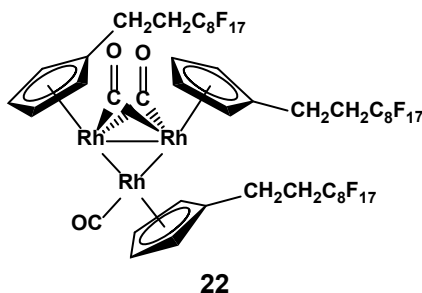


IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2026 (w sh, CO_{sym}), 1952 (w sh, CO_{asym}), 1828 (w br, $\mu\text{-CO}$) cm^{-1} . Die CF-Banden werden von IR-Banden der Verbindung **8** überlagert.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.02 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 4.82 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 2.36 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$) ppm. Das CH_2CF_2 -Signal kann aufgrund von Überlagerungen durch die Signale von **21** nicht eindeutig zugeordnet werden.

4.5.9 Bildung des trinuklearen Komplexes $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{-Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})]$ (**22**)

Nach vierwöchiger Lagerung und Abdampfen einer C_6D_6 -NMR-Lösung aus $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**8**) und $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**21**) bei Raumtemperatur, wird im Festkörper IR-spektroskopisch die quantitative Bildung von Komplex **22** beobachtet.

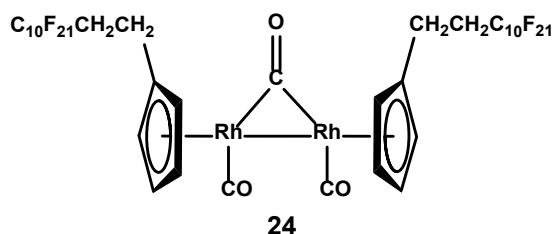


IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1949$ (m, CO), 1906 (w), 1800 (w), 1743 - 1709 (m, $\mu\text{-CO}$), 1241 - 1149 (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 5.66$ (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, C_5H_4), 5.59 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, C_5H_4), 5.48 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, C_5H_4), 5.40 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, C_5H_4), 2.65 - 2.59 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.54 - 2.42 (m, 6 H, CH_2CF_2) ppm.

4.5.10 Bildung des dinuklearen Komplexes $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**24**)

Die Lagerung von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})_2]$ (**9**) über 24 h in C_6D_6 bei Raumtemperatur führt zur Bildung geringer Mengen von Verbindung **24** (Verhältnis **9/24** = 10 : 1). Die Charakterisierung von **24** wird in Gegenwart von Verbindung **9** durchgeführt.

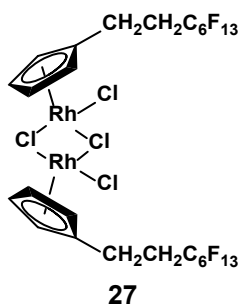


IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2026$ und 1951 (w sh, CO), 1815 (w br, $\mu\text{-CO}$) cm^{-1} . Die CF-Banden werden von den IR-Banden der Verbindung **9** überlagert.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.02 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 4.82 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 2.37 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.96 (m, 4 H, CH_2CF_2) ppm.

4.5.11 Synthese von $[\text{Rh}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})]_2$ (**27**)

$\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (52.3 mg, 250 μmol) wird in 3 ml Methanol gelöst und der Ligandvorläufer $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{fl3}}$ (**3**) (133.9 mg, 325 μmol) bei -80 °C zugegeben. Die klare rote Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 22 h bei 60 °C gerührt. Der gebildete rote Feststoff wird bei RT von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit je 0.6 mL Dichlormethan, Benzol und Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. **27** wird als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 118.8 mg (81 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1238 - 1144$ (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz, CD_3CN): δ = 5.64 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, C_5H_4), 5.55 (vt, 4 H, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, C_5H_4), 2.70 (m, 4 H, CH_2CF_2), 2.55 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$) ppm.

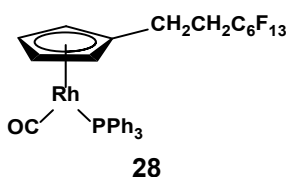
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ = 88.1 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 7$ Hz, CH), 87.8 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 7$ Hz, CH), 75.2 (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 21$ Hz, C_{ipso}), 49.9 (m, CH_2CF_2), 37.5 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, CD_3CN): δ = -81.9 (tt, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{F,F}} = 2$ Hz, CF_3), -115.1 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.7 (m, 2 F, CF_2), -123.7 (m, 2 F, CF_2), -124.3 (m, 2 F, CF_2), -127.0 (m, 2 F, CF_2) ppm.

CHN-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_{13}\text{Rh}$ (584.99): C 26.6, H 1.3, Cl 12.1; gef.: C 24.7, H 1.3, Cl 11.7.

4.5.12 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**28**)

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**7**) (33.8 mg, 60 μmol) wird im NMR-Rohr in 1.0 ml Benzol gelöst und PPh_3 (26.2 mg, 100 μmol) zugegeben. Die braune Lösung wird 43 h mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe im Abstand von 30 cm bestrahlt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit Perfluormethylcyclohexan (1.5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Vakuum entfernt und **28** als ein brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 32.8 mg (68 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1942$ (s, CO), 1236 - 1143 (s br, CF) cm^{-1} .

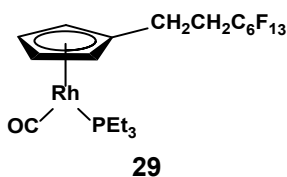
^1H -NMR (300.1 MHz; C_6D_6): $\delta = 7.72 - 7.65$ (m, 6 H, CH_{ar}), 7.07 - 7.01 (m, 9 H, CH_{ar}), 4.90 (m br, 4 H, C_5H_4), 2.36 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.20 (br, 2 H, CH_2CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz; C_6D_6): $\delta = -81.2$ (tm, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, CF_3), -114.3 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.0 (m, 2 F, CF_2), -123.1 (m, 2 F, CF_2), -123.6 (m, 2 F, CF_2), -126.4 (m, 2 F, CF_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 53.9$ (d, $^1J_{\text{P,Rh}} = 199$ Hz) ppm.

4.5.13 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) und $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29'**)

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$ (**3**) (336.0 mg, 590 μmol) wird in 20 mL Hexan gelöst und PEt_3 (0.1 mL, 679 μmol) hinzugegropft. Die braune Lösung wird gerührt und 3 h mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe im Abstand von 30 cm bestrahlt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Es wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal gefriergetrocknet und **29** als ein braunes Öl erhalten. Ausbeute: 368 mg (95 %).



UV-Vis (C₆H₆): λ = 219 (s), 234 (s), 295 (s), 349 (sh), 425 (sh br) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1928 (s, CO), 1235 - 1144 (s br, CF) cm⁻¹.

¹H-NMR (300.1 MHz; C₆D₆): δ = 5.10 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, C₅H₄), 5.02 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, C₅H₄), 2.54 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 2.40 (m, 2 H, CH₂CF₂), 1.25 (dq, 6 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, PCH₂), 0.81 (dt, 9 H, $^3J_{\text{H,P}}$ = 16.6 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, CH₃) ppm.

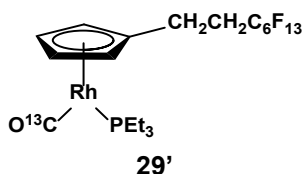
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz; C₆D₆): δ = 196.6 (dd, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 87 Hz, $^2J_{\text{C,P}}$ = 25 Hz, CO), 107.6 (m, C_{ipso}), 85.4 (m, CH), 84.5 (m, CH), 35.4 (t, $^2J_{\text{C,F}}$ = 22 Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 22.1 (dd, $^1J_{\text{C,P}}$ = 29 Hz, $^2J_{\text{C,Rh}}$ = 2 Hz, PCH₂), 19.3 (m, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}}$), 8.0 (m, CH₃) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz; C₆D₆): δ = -81.3 (tt, 3 F, $^4J_{\text{F,F}}$ = 10 Hz, $^3J_{\text{F,F}}$ = 3 Hz, CF₃), -114.2 (m, 2 F, CH₂CF₂), -122.0 (m, 2 F, CF₂), -123.1 (m, 2 F, CF₂), -123.7 (m, 2 F, CF₂), -126.4 (m, 2 F, CF₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz; C₆D₆): δ = 44.8 (d, $^1J_{\text{P,Rh}}$ = 186 Hz) ppm.

MS (LIFDI, Toluol), m/z : ber. für C₂₀H₂₃F₁₃OPRh⁺: 660.0; gef.: 660.0.

Die Synthese von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f13})(¹³CO)(PEt₃)] (**29'**) erfolgt analog zu **29** ausgehend von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f13})(¹³CO)₂] (**7'**) (171.6 mg, 300 μ mol) und PEt₃ (60 μ L, 360 μ mol) in 15 mL Pentan. Ausbeute: 190.4 mg (96 %).



UV-Vis (C₆H₆): λ = 277 (s), 296 (s), 360 (w), 435 (sh br) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1888 (s, ¹³CO), 1240 - 1145 (s br, CF) cm⁻¹.

¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F{¹H}-NMR: siehe Verbindung **29**.

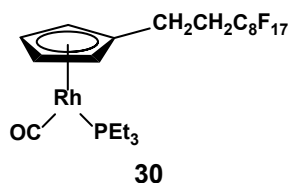
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz; C₆D₆): δ = 44.8 (dd, $^1J_{\text{P,Rh}}$ = 186 Hz, $^2J_{\text{P,C}}$ = 25 Hz) ppm.

MS (LIFDI, Toluol), m/z : ber. für C₁₉(¹³C)H₂₃F₁₃OPRh⁺: 661.0; gef.: 661.0.

4.5.14 Synthese von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f17})(CO)(PEt₃)] (**30**)

[Rh(η^5 -C₅H₄R^{f17})(CO)₂] (**8**) (629.9 mg, 940 μ mol) wird in 20 ml Hexan gelöst und PEt₃ (0.2 mL, 1.41 mmol) hinzuge tropft. Die braune Lösung wird gerührt und 16 h mit einer

150 Watt Xe-Bogenlampe mit 30 cm Abstand bestrahlt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Es wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal gefriergetrocknet und **30** als ein braunes Öl erhalten. Ausbeute: 644 mg (89 %).



UV-Vis (C_6H_6): $\lambda = 298$ (s), 351 (sh), 431 (sh) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1930$ (s, CO), 1242 - 1149 (s br, CF) cm^{-1} .

1H -NMR (300.1 MHz; C_6D_6): $\delta = 5.01$ (vt, 2 H, $J_{H,H} = 23.7$ Hz, C_5H_4), 4.93 (vt, 2 H, $J_{H,H} = 23.7$ Hz, C_5H_4), 2.55 (m, 2 H, $\underline{CH}_2CH_2CF_2$), 2.38 (m, 2 H, CH_2CF_2), 1.25 (dm, 6 H, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, PCH_2), 0.81 (dt, 9 H, $^3J_{H,P} = 16.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, CH_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 110.3$ (m, C_{ipso}), 85.7 (m, CH), 84.8 (m, CH), 22.4 (dd, $^1J_{C,P} = 29$ Hz, $^2J_{C,Rh} = 3$ Hz, PCH_2), 19.6 (m, \underline{CH}_2CF_2), 8.3 (s, CH_3) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

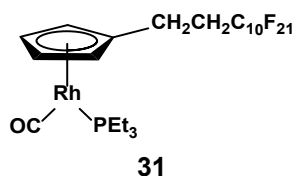
$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (282.4 MHz; C_6D_6): $\delta = -81.3$ (tm, 3 F, $^4J_{F,F} = 10$ Hz, CF_3), -114.1 (m, 2 F, CH_2CF_2), -121.8 (m, 2 F, CF_2), -122.1 (m, 4 F, CF_2), -123.0 (m, 2 F, CF_2), -123.7 (m, 2 F, CF_2), -126.5 (m, 2 F, CF_2) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 44.84$ (d, $^1J_{P,Rh} = 186.0$ Hz) ppm.

MS (LIFDI, Toluol), m/z : ber. für $C_{22}H_{23}F_{17}OPRh^+$: 760.0; gef.: 760.0.

4.5.15 Synthese von $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)(PEt_3)]$ (**31**) und $[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})-(^{13}CO)(PEt_3)]$ (**31'**)

$[Rh(\eta^5-C_5H_4R^{f21})(CO)_2]$ (**9**) (115.7 mg, 150 μ mol) wird in 20 ml Hexan gelöst und PEt_3 (30 μ L, 200 μ mol) hinzuge tropft. Die braune Lösung wird gerührt und 16 h mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe mit 30 cm Abstand bestrahlt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Es wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal gefriergetrocknet und **31** als ein brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 123 mg (96 %).



UV-Vis (C₆H₆): λ = 297 (s), 355 (w), 412 (sh) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1933 (s, CO), 1240 - 1151 (s br, CF) cm⁻¹.

¹H-NMR (300.1 MHz; C₆D₆): δ = 5.01 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, C₅H₄), 4.93 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, C₅H₄), 2.56 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 2.40 (m, 2 H, CH₂CF₂), 1.25 (dm, 6 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, PCH₂), 0.81 (dt, 9 H, $^3J_{\text{H,P}}$ = 16.7 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, CH₃) ppm.

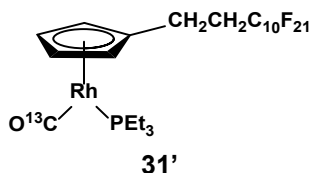
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz; C₆D₆): δ = 195.6 (dd, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 88 Hz, $^2J_{\text{C,P}}$ = 25 Hz, CO), 107.8 (m, C_{ipso}), 85.7 (m, CH), 84.8 (m, CH), 35.8 (m, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 22.4 (dd, $^1J_{\text{C,P}}$ = 29 Hz, $^2J_{\text{C,Rh}}$ = 3 Hz, PCH₂), 19.6 (m, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 8.3 (s, CH₃) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz; C₆D₆): δ = -81.3 (tt, 3 F, $^4J_{\text{F,F}}$ = 10 Hz, $^3J_{\text{F,F}}$ = 2 Hz, CF₃), -114.1 (m, 2 F, CH₂CF₂), -122.0 (m, 10 F, CF₂), -123.0 (m, 2 F, CF₂), -123.6 (m, 2 F, CF₂), -126.5 (m, 2 F, CF₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz; C₆D₆): δ = 44.8 (d, $^1J_{\text{P,Rh}}$ = 185 Hz) ppm.

MS (LIFDI, Toluol), m/z : ber. für C₂₄H₂₃F₂₁OPRh⁺: 860.0; gef.: 860.0.

Die Synthese von [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(¹³CO)(PEt₃)] (**31'**) erfolgt analog zu **31** ausgehend von einem (1 : 9)-Gemisch aus [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(¹³CO)₂] (**9'**) und [Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})-(CO)₂] (**9**). Die Charakterisierung von **31'** erfolgt im gleichen Mischverhältnis von 1 : 9 in Gegenwart der nichtmarkierten Spezies **31**.



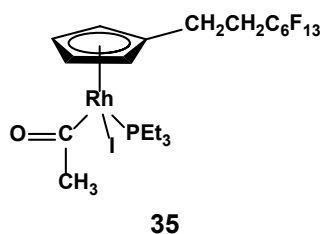
IR (ATR, pur): $\tilde{\nu}$ = 1885 (w, ¹³CO) cm⁻¹. Die CF-Banden werden von den IR-Banden der Verbindung **31** überlagert.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz; C₆D₆): δ = 44.8 (d, $^1J_{\text{P,Rh}}$ = 185 Hz, $^2J_{\text{P,C}}$ = 25 Hz) ppm.

¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F{¹H}-NMR: siehe Verbindung **31**.

4.5.16 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COCH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35**)

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) (48.1 mg, 60 μmol) wird in 5 mL Toluol gelöst und Methyljodid (5.4 μL , 87 μmol) zugetropft. Die braune Lösung wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine rote Lösung entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5 mL Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 mL Pentan aufgenommen und 3 h bei $-130\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei eine rote Substanz ausfällt. Es wird abfiltriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und **35** als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 41.3 mg (97 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1643$ (m, CO), 1236 - 1036 (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz; C_6D_6): $\delta = 4.79$ (m, 1 H, C_5H_4), 4.62 (m, 1 H, C_5H_4), 4.59 (m, 1 H, C_5H_4), 4.54 (m, 1 H, C_5H_4), 3.08 (s, 3 H, COCH_3), 2.82 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.23 - 2.05 (m, 2 H, CH_2CF_2), 1.76 (ddm, 3 H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, PCH_2), 1.61 (ddm, 3 H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, PCH_2), 0.77 (dt, 9 H, $^3J_{\text{P,H}} = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, PCH_2CH_3) ppm.

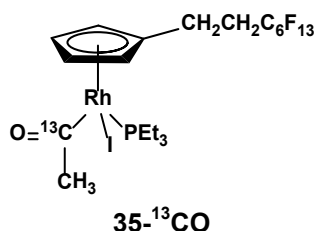
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 232.4$ (dd, $^1J_{\text{C,Rh}} = 27$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, CO), 115.7 (m, C_{ipso}), 92.8 (s, CH), 89.1 (s, CH), 88.4 (s, CH), 84.4 (s, CH), 55.2 (s, CH_3), 31.1 (m, CH_2CF_2), 21.0 (m, PCH_2), 20.3 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 9.0 (s, PCH_2CH_3) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz; C_6D_6): $\delta = -81.2$ (tm, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, CF_3), -114.2 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.0 (m, 2 F, CF_2), -123.0 (m, 2 F, CF_2), -123.6 (m, 2 F, CF_2), -126.4 (m, 2 F, CF_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 40.9$ (d, $^1J_{\text{P,Rh}} = 163$ Hz) ppm.

4.5.17 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(^{13}\text{CO})(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ ($35\text{-}^{13}\text{CO}$)

Im NMR-Rohr wird $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{fl3}})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29'**) (8.6 mg, 13 μmol) in 0.7 mL C_6D_6 gelöst und Methyljodid (2 μL , 23 μmol) zugegeben. Nach 37 h ist ein Farbumschlag von braun nach rot zu beobachten. NMR-spektroskopische Daten belegen die quantitative Bildung von $35\text{-}^{13}\text{CO}$. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit 3 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel des Filtrates im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 mL Pentan aufgenommen und 3 h bei $-130\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei eine rote Substanz ausfällt. Es wird abfiltriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und $35\text{-}^{13}\text{CO}$ als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 14.4 mg (78 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1611$ (m, ^{13}CO), 1237 - 1034 (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz; C_6D_6): $\delta = 4.79$ (m, 1 H, C_5H_4), 4.62 (m, 1 H, C_5H_4), 4.59 (m, 1 H, C_5H_4), 4.54 (m, 1 H, C_5H_4), 3.08 (d, 3 H, $^2J_{\text{C,H}} = 5.4$ Hz, COCH_3), 2.82 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.23 - 2.05 (m, 2 H, CH_2CF_2), 1.76 (ddm, 3 H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, PCH_2), 1.61 (ddm, 3 H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, PCH_2), 0.77 (dt, 9 H, $^3J_{\text{H,P}} = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, PCH_2CH_3) ppm.

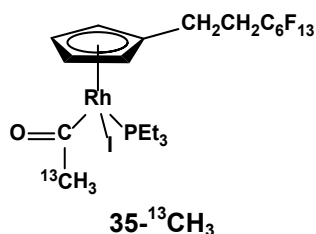
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 232.4$ (dd, $^1J_{\text{C,Rh}} = 27$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, ^{13}CO), 115.7 (m, C_{ipso}), 92.8 (s, CH), 89.1 (s, CH), 88.6 (s, CH), 84.4 (s, CH), 55.8 (m, CH_3), 31.1 (m, CH_2CF_2), 21.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 30$ Hz, PCH_2), 20.3 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 8.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, PCH_2CH_3) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz; C_6D_6): $\delta = -81.2$ (tm, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, CF_3), -114.2 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.0 (m, 2 F, CF_2), -123.0 (m, 2 F, CF_2), -123.6 (m, 2 F, CF_2), -126.4 (m, 2 F, CF_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 41.0$ (dd, $^1J_{\text{P,Rh}} = 163$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 10$ Hz) ppm.

4.5.18 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO}^{13}\text{CH}_3)(\text{I})(\text{PEt}_3)]$ (**35- $^{13}\text{CH}_3$**)

Im NMR-Rohr wird $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**29**) (20.0 mg, 30 μmol) in 0.7 mL C_6D_6 gelöst und ^{13}C -markiertes Methyljodid (8 μL , 128 μmol) zugetropft. Nach 24 h ist ein Farbumschlag von braun nach rot zu beobachten. NMR-spektroskopische Daten belegen die quantitative Bildung von **35- $^{13}\text{CH}_3$** . Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit 3 mL Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 mL Pentan aufgenommen und 3 h bei $-130\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei eine rote Substanz ausfällt. Es wird abfiltriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und **35- $^{13}\text{CH}_3$** als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 20.5 mg (85 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1641$ (m, CO), 1236 - 1033 (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz; C_6D_6): $\delta = 4.78$ (m, 1 H, C_5H_4), 4.61 (m, 1 H, C_5H_4), 4.58 (m, 1 H, C_5H_4), 4.53 (m, 1 H, C_5H_4), 3.06 (d, 3 H, $^1J_{\text{H,C}} = 129.3$ Hz, COCH_3), 2.80 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.22 - 2.04 (m, 2 H, CH_2CF_2), 1.76 (ddm, 3 H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, PCH_2), 1.61 (ddm, 3 H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, PCH_2), 0.76 (dt, 9 H, $^3J_{\text{H,P}} = 16.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, PCH_2CH_3) ppm.

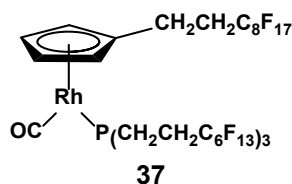
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 232.4$ (d, $^1J_{\text{C,Rh}} = 27$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, CO), 115.6 (m, C_{ipso}), 92.7 (s, CH), 89.0 (s, CH), 88.4 (s, CH), 84.3 (s, CH), 55.6 (d, $^2J_{\text{C,Rh}} = 1$ Hz, CH_3), 31.1 (m, CH_2CF_2), 20.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 30$ Hz, PCH_2), 20.2 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 8.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4$ Hz, PCH_2CH_3) ppm. Die Signale der CF-Gruppen im Bereich von 100 - 120 ppm können aufgrund komplexer Signalaufspaltung nicht interpretiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz; C_6D_6): $\delta = -81.2$ (tm, 3 F, $^4J_{\text{F,F}} = 10$ Hz, CF_3), -114.2 (m, 2 F, CH_2CF_2), -122.0 (m, 2 F, CF_2), -123.0 (m, 2 F, CF_2), -123.6 (m, 2 F, CF_2), -126.4 (m, 2 F, CF_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz; C_6D_6): $\delta = 41.0$ (d, $^1J_{\text{P,Rh}} = 163$ Hz) ppm.

4.5.19 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**37**)

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**8**) (100.5 mg, 150 μmol) wird in 5 mL PFMC gelöst und $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ (**6**) (160.8 mg, 150 μmol) hinzugegeben. Die braune Lösung wird anschließend 16 h bei 80 °C gerührt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 2 mL Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach dreimaliger Gefriertrocknung wird **37** als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 46.3 mg (18 %).



UV-Vis (PFMC): $\lambda = 227$ (s), 261 (sh), 287 (sh), 328 (sh), 364 (w), 529 (vw) nm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1965$ (w, CO), 1234 - 1140 (s br, CF) cm^{-1} .

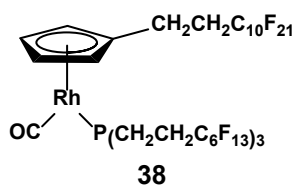
^1H -NMR (300.1 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 5.23$ (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 5.03 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 2.63 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.40 (m br, 8 H, CH_2CF_2), 1.97 (m br, 6 H, PCH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 193.8$ (dd, $^1J_{\text{C,Rh}} = 84$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 26$ Hz, CO) ppm. Alle weiteren Signale werden von Signalen des Lösungsmittels überlagert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 45.2$ (d, $^1J_{\text{P,Rh}} = 201$ Hz) ppm.

4.5.20 Synthese von $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**38**)^[27a]

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})_2]$ (**9**) (43.0 mg, 56 μmol) wird in 3 mL PFMC gelöst und $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ (**6**) (60.0 mg, 56 μmol) hinzugegeben. Die braune Lösung wird anschließend 16 h bei 80 °C gerührt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Es wird filtriert, alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 2 mL Benzol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Nach dreimaliger Gefriertrocknung wird **38** als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 21.3 mg (21 %).



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1963$ (w, CO), 1235 - 1145 (s br, CF) cm^{-1} .

^1H -NMR (300.1 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 5.26$ (m, 2 H, C_5H_4), 4.99 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 2.64 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.39 (m br, 8 H, CH_2CF_2), 1.95 (m br, 6 H, PCH_2) ppm.

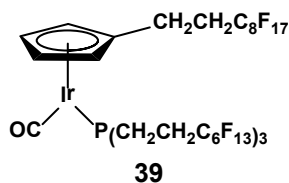
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 193.6$ (dd, $^1J_{\text{C,Rh}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 25$ Hz, CO) ppm. Alle weiteren Signale werden von Signalen des Lösungsmittels überlagert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 45.2$ (d, $^1J_{\text{P,Rh}} = 201$ Hz) ppm.

CHN-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{20}\text{F}_{60}\text{OPRh}$ (1814.39): C 27.8, H 1.1; gef.: C 28.3, H 1.2.

4.5.21 Synthese von $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**39**)

Im *Young*-NMR-Rohr mit C_6D_6 -Kapillare wird $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$ (**10**) (53.2 mg, 70 μmol) in 1.0 mL PFMC gelöst und $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ (**6**) (75.1 mg, 70 μmol) hinzugegeben. Es wird anschließend 14 h bei 80 °C gerührt und NMR-spektroskopisch sowie mittels LIFDI-MS die Bildung von **39** nachgewiesen.



^1H -NMR (300.1 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 5.28$ (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 5.24 (vt, 2 H, $J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, C_5H_4), 2.61 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.07 - 2.04 (m br, 14 H, CH_2CF_2 u. PCH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz; PFMC, C_6D_6 -Kapillare): $\delta = 51.9$ (s) ppm.

MS (LIFDI, Toluol), m/z : ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_{56}\text{OPIr}^+$: 1804.0; gef.: 1804.0.

4.5.22 C–H-Aktivierung und -Funktionalisierung

4.5.22.1 Dehydrierung im Substrat

Im *Duran*-NMR-Rohr wird der Katalysatorvorläufer $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$ (**31**) (0.20 - 0.43 μmol , siehe **Tabelle 2-4**) in 0.2 mL Substrat gelöst und 2 - 3 Tage mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe in einem Abstand von 30 cm bestrahlt. Zum Zweck der Quantifizierung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie werden 0.4 mL C_6D_6 und 3 μL Mesitylen (2.16 μmol) zugegeben. Die organischen Produkte werden zusätzlich mittels GC/MS charakterisiert.

4.5.22.2 Dehydrierung im flüssigen Einphasensystem PFMC/Substrat 100 : 1

Im *Duran*-NMR-Rohr mit geschlossener Benzol- d_6 -Kapillare wird der Vorläuferkomplex (0.02 - 0.20 μmol) in 0.3 mL PFMC gelöst und 3 μL Substrat zugegeben. Die homogene Lösung wird 2 - 3 Tage mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe in einem Abstand von 30 cm bestrahlt. Anschließend erfolgt sowohl eine NMR-spektroskopische Untersuchung als auch eine GC/MS-Analyse.

4.5.22.3 Dehydrierung im flüssigen Zweiphasensystem PFMC/Substrat 3 : 2

Im *Duran*-NMR-Rohr wird der Vorläuferkomplex (0.02 - 0.2 μmol , siehe **Tabelle 2-5**) in 0.3 mL PFMC gelöst und 0.2 mL Substrat zugegeben, wobei eine deutliche Phasengrenze beobachtet werden kann. Das Gemisch wird 3 - 7 Tage mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe in einem Abstand von 30 cm bestrahlt. Die fluoridierte Phase wird mit 0.4 mL C_6D_6 extrahiert. Zum Zweck der Quantifizierung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie werden 3 μL Mesitylen (2.16 μmol) zugegeben. Unter Verwendung des C_6D_6 -Extraktes werden die organischen Produkte zusätzlich mittels GC/MS charakterisiert.

4.5.22.4 Dehydrierung im flüssigen Einphasensystem PFMC/Cyclopentan 3 : 2

Im *Duran*-NMR-Rohr wird $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$ (**38**) (7.8 mg, 4.3 μmol) in 0.3 mL PFMC gelöst und 0.2 mL Cyclopentan zugegeben. Die homogene Lösung wird

mit einer 150 W Xe-Bogenlampe im Abstand von 30 cm 48 h bestrahlt. Die Zugabe von 0.4 mL Benzol- d_6 führt zu einer Separierung der Phasen. Die unfluorierte Phase wird abgetrennt und zum Zweck der Quantifizierung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie werden 3 μL Mesithylen (2.16 μmol) zugegeben. Unter Verwendung des C_6D_6 -Extraktes werden die organischen Produkte zusätzlich mittels GC/MS charakterisiert.

4.5.22.5 Versuche der C–H-Aktivierung in überkritischem CO_2

Für Reaktionsversuche im Bestrahlungsreaktor ($V_{\text{leer}} = 75 \text{ mL}$) wird der Vorläuferkomplex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f}21})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f}13}_3)]$ (**38**) (3 - 10 μmol) in 1.5 mL PFMC gelöst, im $\text{CO}_2(\text{g})$ -Gegenstrom in den Reaktor eingebracht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die Zugabe von flüssigen oder gasförmigen Substraten erfolgt auf unterschiedliche Weise:

- 1 Flüssige Substrate werden bei Normaldruck im $\text{CO}_2(\text{g})$ -Gegenstrom zugegeben und anschließend $\text{CO}_2(\text{g})$ bei RT und 56 - 59 bar zu ca. 25 mL $\text{CO}_2(\text{l})$ komprimiert.
- 2 Gasförmiges Butan wird in einem Schlenkrohr zu einem Gesamtvolumen von 3 mL unter Stickstoffkühlung einkondensiert und im geschlossenen System in flüssiger Form bei RT in den Reaktor überführt.
- 3 Im Falle von Reaktionsversuchen gegenüber CH_4 oder H_2 wird $\text{CO}_2(\text{g})$ bei RT und 56 - 59 bar zu ca. 25 mL $\text{CO}_2(\text{l})$ komprimiert und anschließend zusätzlich 10 - 15 bar $\text{CH}_4(\text{g})$ bzw. $\text{H}_2(\text{g})$ zugegeben.

Anschließend wird das jeweilige Reaktionsgemisch auf 50 °C erhitzt, wobei der überkritische Zustand erreicht wird und ein Druck zwischen 86 und 90 bar vorherrscht. Es wird für 16 h mittels einer 150 Watt Xe-Bogenlampe in einem Abstand von 30 cm^{-1} durch ein Saphirglasfenster des Reaktors bestrahlt. Nach Beendigung der Wärmezufuhr und Abkühlen der Apparatur auf RT werden die Produkte analysiert.

Die Präparation der Analyseproben erfolgt je nach Produkteigenschaften auf unterschiedliche Weise:

- 1 Für eine Gaschromatographische Analyse wird die Gasphase durch leichtes Öffnen eines Ventils direkt in eine Mikroliterspritze aufgenommen und mittels GC/MS analysiert.
- 2 Gasförmige und flüchtige Produkte werden durch Einleiten des Abgasstroms in jeweils auf -50 °C temperierte 1.0 mL THF-*d*₈ und PFMC gelöst und anschließend im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert. Es erfolgt ebenfalls eine GC/MS-Analyse der Lösungen.
- 3 Flüssige, im Reaktor verbliebene Produkte werden mittels externer Kühlfalle im Vakuum einkondensiert, anschließend bei RT mit deuteriertem Lösungsmittel versetzt und mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS analysiert.

4.5.23 Hydrierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in überkritischem CO₂

[Rh(η^5 -C₅H₄R^{f21})(CO)(PR^{f13}₃)] (**38**) (5.0 mg, 3 μ mol) wird in 1.5 mL PFMC gelöst und im CO₂(g)-Gegenstrom in den Bestrahlungsreaktor eingebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und 3,3-Dimethyl-1-buten (1.0 mL, 7.7 mmol) im CO₂(g)-Gegenstrom zugetropft. Mittels Kompressor wird CO₂(g) bei 24 °C und 59 bar zu ca. 25 mL CO₂(l) komprimiert, wobei eine braune Lösung entsteht. Anschließend werden zusätzlich 10 bar H₂(g) zugegeben wobei ein Enddruck von 69 bar erreicht wird. Unter Erhöhung der Temperatur mit Hilfe eines Heizmantels auf 53 °C wird ein Druck von 86 bar erreicht und der überkritische Zustand des Gasgemisches CO₂/H₂ (Verhältnis ~6 : 1) erzeugt, wobei eine braungefärbte homogene überkritische Phase entsteht. Es wird 16 h mit einer 150 Watt Xe-Bogenlampe durch ein Saphirglasfenster im Abstand von 30 cm bestrahlt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das gesamte Gasgemisch durch THF-*d*₈ (temperiert auf -50 °C) geleitet, wobei die organischen Komponenten mitgeschleppt werden und in Lösung gehen. Ausbeute an 2,2-Dimethylbutan: 0,25 mL (2.0 mmol, 26 %). TON = 666, TOF = 41 h⁻¹.

$$TON = \frac{n_{3,3\text{-Dimethylbutan}}}{n_{Kat.}} = \frac{2.0}{0.003} \text{ mmol} = \underline{\underline{666}} \quad TOF = \frac{TON}{t[h]} = \frac{666}{16h} = 41 \text{ h}^{-1}$$

5 Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Riedel - Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **2002**, Vol. 5., 306 ff.
- [2] a) T. V. M. Rao, X. Dupain, M. Makkee, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *164*, 148; b) M. A. Karreman, I. L. C. Buurmans, A. V. Agronskaia, J. W. Geus, H. C. Gerritsen, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3846; c) M. A. Karreman, I. L. C. Buurmans, J. W. Geus, A. V. Agronskaia, J. Ruiz-Martinez, H. C. Gerritsen, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1457; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *51*, 1428.
- [3] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: "Prinzipien von Struktur und Reaktivität"*, de Gruyter, Berlin, **1988**, Vol., 1061 ff.
- [4] E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, I. Pasquon, *Appl. Catal.* **1989**, *47*, 317.
- [5] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [6] C. Elschenbroich, in *"Organometallchemie"*, 5 ed., Teubner B.G. GmbH, **2005**.
- [7] a) J. H. Jones, *Platinum Metals Rev.* **2000**, *44*, 94; b) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *33*, 2144; c) M. Röper, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 126; d) B. Schlummer, in *Chem. Unserer Zeit*, Vol. 49, WILEY-VCH Verlag, **2015**.
- [8] O. Dimroth, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 2032.
- [9] J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843.
- [10] P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 276.
- [11] a) J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7190; b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154; c) A. J. Bard, G. M. Whitesides, R. N. Zare, F. W. McLafferty, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 91.
- [12] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467; b) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313; c) A. Sevin, Chodkiew.W, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 913; d) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Org. Synth. Coll. Vol.* **2004**, *10*, 423; e) R. Brückner,

- "Reaktionsmechanismen", Spektrum Akademischer Verlag, München, **2004**; f) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320; g) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550; h) Y. N. Wu, J. Wang, F. Mao, F. Y. Kwong, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 26.
- [13] a) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879; b) E. G. Chepaikin, *J. Mol. Cat. A Chem.* **2014**, *385*, 160; c) R. I. McDonald, G. Liu, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981 ; d) J. J. Topczewski, M. S. Sanford, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 70; e) C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443; f) S. J. Chen, Y. Q. Li, Y. Y. Wang, X. L. Zhao, Y. Liu, *J. Mol. Cat. A Chem.* **2015**, *396*, 68; g) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761; h) M. C. Haibach, S. Kundu, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 947; i) S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. V. Stein, U. Englert, M. Holscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 693; j) B. Rábay, J. P. Falkenhagen, T. Braun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8058; k) M. V. Campian, E. Clot, O. Eisenstein, U. Helmstedt, N. Jasim, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, D. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4375; l) L. C. Št'astna, J. Čermák, P. Cuřínová, J. Sýkora, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 537; m) M. Skalicky, V. Skalicka, J. Paterova, M. Rybackova, M. Kvicalova, J. Cvacka, A. Brezinova, J. Kvicala, *Organometallics* **2012**, *31*, 1524.
- [14] a) M. C. White, *Synlett* **2012**, *23*, 2746; b) W. W. Xu, G. P. Rosini, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, K. Krogh Jespersen, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1997**, 2273; c) F. C. Liu, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1999**, 655; d) K. M. Zhu, P. D. Achord, X. W. Zhang, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044.
- [15] W. B. Yao, Y. X. Zhang, X. Q. Jia, Z. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1390.
- [16] H. Y. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995.
- [17] C. Cheng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 592.
- [18] a) J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307; b) D. P. Drolet, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4186; c) P. Smoleński, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3867; d) L. F. Veiros, *Organometallics* **2000**, *19*, 5549.
- [19] a) S. T. Belt, F. W. Grevels, W. E. Klotzbücher, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8373; b) S. B. Osin, D. I. Davliatshin, J. S. Ogden, *J.*

-
- Fluorine Chem.* **1996**, 76, 187; c) C. Fickert, V. Nagel, W. Kiefer, S. Moller, H. Jehle, W. Malisch, R. Stowasser, G. Bringmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 225; d) B. S. Ault, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 169; e) C. Long, K. Maher, M. T. Pryce, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3298; f) L. Andrews, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1971**, 22, 109.
- [20] G. Socrates, „*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*“, John Wiley & Sons, LTD, New York, **2007**, Vol. 3, 304-310.
- [21] a) J. A. Gladysz, D. P. Curran, *Tetrahedron* **2002**, 58, 3823; b) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72.
- [22] a) C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature* **1954**, 174, 549; b) T. Shimanouchi, S. Mizushima, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 707; c) J. A. Fournier, R. K. Bohn, J. A. Montgomery, M. Onda, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 1118.
- [23] a) J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth, in „*Handbook of Fluorous Chemistry*“, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2004**; b) L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 192, 587.
- [24] a) K. C. Lowe, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 4189; b) P. Cabrales, M. Intaglietta, *Asaio J.* **2013**, 59, 337; c) N. Rapoport, *Int. J. Hyperther.* **2012**, 28, 374; d) J. G. Riess, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 114, 119.
- [25] a) C. Cai, W. B. Yi, W. Zhang, M. G. Shen, M. Hong, L. Y. Zeng, *Mol. Divers.* **2009**, 13, 209; b) A. Endres, G. Maas, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, 34, 382.
- [26] Y. Kobayashi, S. Inukai, N. Kondo, T. Watanabe, Y. Sugiyama, H. Hamamoto, T. Shioiri, M. Matsugi, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1363.
- [27] a) V. Herrera, P. J. F. de Rege, I. T. Horváth, T. Le Husebo, R. P. Hughes, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 197; b) R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, 15, 286; c) I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rábai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3133.
- [28] a) J. C. W. Lohrenz, H. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35, 1305; b) T. W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCamley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9212.
- [29] a) P. M. Makarczyk, „*Über den Einfluss der chemischen Struktur von Phosphanliganden auf die Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid*“, Dr. rer. nat., Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2004**; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231; c) M. A. Carroll, A. B.

- Holmes, *Chem. Commun.* **1998**, 1395; d) E. J. Roggeman, A. M. Scurto, J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 980.
- [30] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1699; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36, 1628.
- [31] a) W. Leitner, P. G. Jessop, "*Handbook of Green Chemistry*", Wiley-VCH, **2010**, Vol. 4: *Supercritical Solvents*, 118; b) J. Chrastil, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3016.
- [32] a) K. Buchmüller, N. Dahmen, E. Dinjus, D. Neumann, B. Powietzka, S. Pitter, J. Schon, *Green Chem.* **2003**, 5, 218; b) N. Dahmen, J. Schon, H. Schmieder, E. Dinjus, *High Pressure Chemical Engineering* **1999**, 6271, 301.
- [33] a) S. L. Wells, J. M. DeSimone, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 534; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 518; b) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 2207; c) S. Wesselbaum, U. Hintermair, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8713 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 8585.
- [34] M. Wei, G. T. Musie, D. H. Busch, B. Subramaniam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2513.
- [35] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 344.
- [36] a) J. A. Gladysz, *Science* **1994**, 266, 55; b) T. Briza, J. Kvicala, O. Paleta, J. Cermak, *Tetrahedron* **2002**, 58, 3841; c) L. V. Dinh, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7211.
- [37] a) J. Čermák, K. Auerová, H. T. T. Nguyen, V. Blechta, P. Vojtíšek, J. Kvičala, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2001**, 66, 382; b) P. G. Merle, V. Cheron, H. Hagen, M. Lutz, A. L. Spek, B. J. Deelman, G. van Koten, *Organometallics* **2005**, 24, 1620.
- [38] a) J. J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36, 1610; b) L. J. Alvey, R. Meier, T. Soos, P. Bernatis, J. A. Gladysz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1975; c) I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rábai, E. J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3133.
- [39] a) A. Iwashita, M. C. W. Chan, H. Makio, T. Fujita, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 599; b) N. Kleigrew, T. Brackemeyer, G. Kehr, R. Frohlich, G. Erker, *Organometallics* **2001**, 20, 1952.
- [40] a) M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2396; b) M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem.*

-
- Soc.* **2002**, *124*, 3327; c) M. C. W. Chan, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1845; d) M. C. W. Chan, S. C. F. Kui, J. M. Cole, G. J. McIntyre, S. Matsui, N. Y. Zhu, K. H. Tam, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2607; e) S. C. F. Kui, N. Y. Zhu, M. C. W. Chan, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1666 *Angew. Chem. Int. Ed.*, *1628*, 42.
- [41] a) A. Steffen, T. Hagemester, T. Braun, P. Jutzi, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2007**, *26*, 5289; b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1509; c) P. Jutzi, T. Redeker, *Organometallics* **1997**, *16*, 1343; d) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H. G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 4153.
- [42] F. Liebau, "*Synthese und Reaktivität fluorierter Cyclopentadienyl-Verbindungen des Zirkoniums*", diploma thesis, Humboldt-Universität zu Berlin **2010**.
- [43] S. Mclean, P. Haynes, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2313.
- [44] J. E. Mansson, T. Olsson, O. Wennerstrom, *Acta Chem. Scand. B* **1979**, *33*, 307.
- [45] a) A. Colombie, D. A. McCarthy, J. Krause, L.-Y. Hsu, W.-L. Hsu, D.-Y. Jan, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 421; b) L.-Y. Hsu, W.-L. Hsu, D. A. McCarthy, J. A. Krause, J.-H. Chung, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 121; c) S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748; d) D. M. Heinekey, J. M. Millar, T. F. Koetzle, N. G. Payne, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 909; e) M. Dziallas, A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 207; f) D. A. Loginov, M. M. Vinogradov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, A. R. Kudinov, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 1949; g) G. Pannetie, D. Tabrizi, R. Bonnaire, *J. Less Common Met.* **1971**, *24*, 470; h) S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Res.* **1965**, 4997; i) H. Adams, N. A. Bailey, B. E. Mann, B. F. Taylor, C. White, P. Yavari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1947.
- [46] a) F. Liebau, B. Braun, T. Braun, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *180*, 192; b) B. Rábay, "*Aktivierung reaktionsträger Moleküle in einem perfluorierten Lösungsmittel durch Iridium-Cyclopentadienyl-Komplexe.*", Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin **2014**; c) L. Č. Št'astná, K. Auerová, J. Kvíčala, J. Čermák, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1974; d) B. Rábay, Diplomarbeit, Humboldt Universität zu Berlin **2008**.
- [47] C. Elschenbroich, in "*Organometallchemie*", 5 ed., Teubner B.G. GmbH, **2005**.
- [48] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, **1993**, *Vol. 3*, 271, 276 ff.

- [49] J. C. Cook, E. M. McCash, *Surface Science* **1996**, 364, L605.
- [50] a) M. C. Asplund, P. T. Snee, J. S. Yeston, M. J. Wilkens, C. K. Payne, H. Yang, K. T. Kotz, H. Frei, R. G. Bergman, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10605; b) M. Herberhold, M. Keller, W. Kremnitz, T. Daniel, W. Milius, B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1324.
- [51] a) S. Trupia, T. E. Bitterwolf, W. E. Geiger, *Organometallics* **2012**, 31, 6063; b) X. J. Feng, L. M. Chen, J. Y. Lei, Y. S. Jiang, Y. M. Xie, R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2322; c) H. J. Fan, M. B. Hall, *Organometallics* **2001**, 20, 5724; d) N. Dunwoody, S. S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4442; e) A. J. Lees, A. A. Purwoko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 155; f) J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. R. Norton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 79; g) E. O. Fischer, K. Bittler, *Z. Naturforsch.* **1961**, B 16, 225.
- [52] G. M. Whitesides, D. Holtz, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2628.
- [53] M. Herberhold, M. Ellinger, W. Kremnitz, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 241, 227.
- [54] I. R. Lyatifov, G. M. Jafarov, V. N. Babin, P. V. Petrovskii, V. D. Zagorevskii, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 223.
- [55] D. D. Desmarteau, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 169.
- [56] F. Scheinmann, in *"An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds"*, Elsevier, **2013**.
- [57] a) T. E. Bitterwolf, T. L. Hubler, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 199; b) R. J. Lawson, J. R. Shapley, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 772; c) R. J. Lawson, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7433; d) O. S. Mills, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 331; e) O. S. Mills, J. P. Nice, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 337; f) T. Ziegler, V. Tschinke, L. Y. Fan, A. D. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9177; g) F. Faraone, S. Lo Schiavo, G. Bruno, P. Piraino, G. Bombieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1813.
- [58] a) D. M. Haddleton, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, C21; b) A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1181; c) D. M. Haddleton, A. Mccamley, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1810.
- [59] a) A. W. Holland, R. G. Bergman, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 341, 99; b) B. G. Conway, M. D. Rausch, *Organometallics* **1985**, 4, 688; c) M. Cheong, F. Basolo, *Organometallics* **1988**, 7, 2041; d) M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug, H. Hartung, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, 105.

-
- [60] M. W. George, M. B. Hall, O. S. Jina, P. Portius, X. Z. Sun, M. Towrie, H. Wu, X. Z. Yang, S. D. Zaric, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20178.
- [61] M. W. George, M. B. Hall, P. Portius, A. L. Renz, X. Z. Sun, M. Towrie, X. Z. Yang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1751.
- [62] M. K. Kuimova, W. Z. Alsindi, J. Dyer, D. C. Grills, O. S. Jina, P. Matousek, A. W. Parker, P. Portius, X. Z. Sun, M. Towrie, C. Wilson, J. X. Yang, M. W. George, *Dalton Trans.* **2003**, 3996.
- [63] A. J. Cowan, M. W. George, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2504.
- [64] D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammli, H. G. Stammli, *Dalton Trans.* **2004**, 4106.
- [65] a) M. Bassetti, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1012; b) V. Tedesco, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1995**, *14*, 3600.
- [66] a) C. J. Bourgeois, R. P. Hughes, T. L. Husebo, J. M. Smith, I. M. Guzei, L. M. Liable-Sands, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2005**, *24*, 6431; b) A. J. Oliver, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem. Commun.* **1970**, *9*, 243; c) A. J. Oliver, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem. Commun.* **1970**, *9*, 2653; d) A. J. Hart-Davis, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem. Commun.* **1971**, *10*, 1653; e) A. J. Hart-Davis, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2658.
- [67] P. S. Hanley, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8668; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *52*, 8510.
- [68] A. R. Kunicki, K. Isobe, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 199.
- [69] T. W. Dekleva, D. Forster, *Adv. Catal.* **1986**, *34*, 81.
- [70] M. V. Campian, J. L. Harris, N. Jasim, R. N. Perutz, T. B. Marder, A. C. Whitwood, *Organometallics* **2006**, *25*, 5093.
- [71] a) D. Zhu, D. J. Kozera, K. D. Enns, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12377; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *51*, 12211; b) R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7332; c) J. Ruiz, P. O. Bentz, B. E. Mann, C. M. Spencer, B. F. Taylor, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2709; d) S. B. Duckett, D. M. Haddleton, S. A. Jackson, R. N. Perutz, M. Poliakoff, R. K. Upmacis, *Organometallics* **1988**, *7*, 1526; e) B. J. Aylett, M. A. Beckett, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1994**, *24*, 339; f) M. J. Fernandez, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 310; g) G. Meier, V. Steck, B. Braun, A. Eißler, R. Herrmann, M. Ahrens, R. Laubenstein, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2793.

- [72] N. Dunwoody, A. J. Lees, *Organometallics* **1997**, *16*, 5770.
- [73] a) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1372; b) J. Ruiz, B. E. Mann, C. M. Spencer, B. F. Taylor, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1963.
- [74] K. Mochida, K. Kojima, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2255.
- [75] a) R. C. da Costa, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Polyhedron* **2007**, *26*, 581; b) W. C. Bailey, R. K. Bohn, C. T. Dewberry, G. S. Grubbs li, S. A. Cooke, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *270*, 61.
- [76] J. Čermák, A. Krupková, K. Auerová, M. Zamrzla, T. H. N. Thi, P. Vojtíšek, I. Císařová, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 375.
- [77] J. M. Mevs, T. Gennett, W. E. Geiger, *Organometallics* **1991**, *10*, 1229.
- [78] J. T. Bays, T. E. Bitterwolf, K. A. Lott, M. A. Ollino, A. J. Rest, L. M. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 75.
- [79] M. D. Su, S. Y. Chu, *Int. J. Quant. Chem.* **1999**, *72*, 405.
- [80] M. D. Su, S. Y. Chu, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 198.
- [81] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987; b) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386; c) M. G. Partridge, A. Mccamley, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3519; d) J. P. Lomont, S. C. Nguyen, C. B. Harris, *Organometallics* **2012**, *31*, 3947; e) A. A. Bengali, R. G. Bergman, C. B. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3879.
- [82] A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 624.
- [83] a) J. A. Banister, A. I. Cooper, S. M. Howdle, M. Jobling, M. Poliakoff, *Organometallics* **1996**, *15*, 1804; b) D. M. Heinekey, D. A. Fine, T. G. P. Harper, S. T. Michel, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1116.
- [84] I. Göttker-Schnetmann, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9330.
- [85] J. Y. C. Chen, A. A. Marti, N. J. Turro, K. Komatsu, Y. Murata, R. G. Lawler, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14689.
- [86] a) H. Werner, R. Feser, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 351; b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2084.
- [87] N. A. Bailey, V. S. Jassal, R. Vefghi, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2815.
- [88] D. Gudmunsen, E. G. Hope, D. R. Paige, A. M. Stuart, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 942.

-
- [89] a) H. Werner, B. Klingert, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, 365; b) H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 266, 97; c) R. S. Dickson, A. P. Oppenheim, G. N. Pain, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 377; d) G. R. County, R. S. Dickson, G. D. Fallon, S. M. Jenkins, J. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 526, 279.
- [90] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956; b) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 53; c) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [91] P. Bhattacharyya, B. Croxtall, J. Fawcett, J. Fawcett, D. Gudmunsen, E. G. Hope, R. D. W. Kemmitt, D. R. Paige, D. R. Russell, A. M. Stuart, D. R. W. Wood, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 247.
- [92] S. N. Heaton, M. G. Partridge, R. N. Perutz, S. J. Parsons, F. Zimmermann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2515.
- [93] a) W. D. Jones, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4475; b) W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556; c) S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2226; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2168-2171; d) W. D. Jones, V. L. Kuykendall, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2615; e) W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4240.
- [94] a) W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1650; b) B. L. Edelbach, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7734.
- [95] a) R. N. Haszeldine, D. W. Keen, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 414; b) U. Allwörden, G. V. Röschenthaler, *Chem. Ztg.* **1988**, 112, 69; c) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, 265, 359; d) K. Osakada, S. Sarai, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Organometallics* **1997**, 16, 3973.
- [96] a) D. Noveski, "Rhodium-vermittelte C-F-Aktivierung und Derivatisierung fluorierter Pyridine und Olefine", doctoral thesis, Universität Bielefeld **2005**; b) A. R. Siedle, R. A. Newmark, L. H. Pignolet, *Organometallics* **1984**, 3, 855.
- [97] a) J. Rankin, A. D. Poole, A. C. Benyei, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **1997**, 1835; b) J. K. Macdougall, M. C. Simpson, D. J. Colehamilton, *Polyhedron* **1993**, 12, 2877; c) J. K. MacDougall, M. C. Simpson, M. J. Green, D. J. ColeHamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1161; d) Y. S. Varshavsky, T. G. Cherkasova, N. A. Buzina, L. S. Bresler, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, 239.
- [98] H. M. R. Hoffmann, K. Haase, *Synthesis* **1981**, 715.

- [99] a) H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 261; b) W. D. Jones, F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2376.
- [100] L. Djakovitch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 399.
- [101] a) K. von Werner, H. Blank, A. Gisser, E. Manhart, *J. Fluorine Chem.* **1980**, *16*, 193; b) L. Conte, A. Zaggia, A. Sassi, R. Seraglia, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 493; c) A. Hermes, *"Pincer-Liganden mit fluorierten Alkylketten"*, Dr. rer. nat., Humboldt-Universität zu Berlin **2015**.
- [102] H. Friebolin, in *"Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie"*, 4 ed., Wiley-VCH Weinheim, **2006**.
- [103] S. W. Bi, Z. W. Zhang, S. F. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431*, 385.
- [104] H. Werner, R. Zolk, W. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 65.
- [105] B. Liu, T. Roisnel, J. F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2784Feb.
- [106] G. L. Li, Q. S. Li, I. Silaghi-Dumitrescu, R. B. King, H. F. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 804.
- [107] S. S. Sun, E. Robson, N. Dunwoody, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2000**, *219*, U880.
- [108] A. D. Chowdhury, N. Weding, J. Julis, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6595; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *53*, 6477.
- [109] a) R. Kawahara, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12962; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *51*, 12790; b) J. Yuan, Y. Sun, G. A. Yu, C. Zhao, N. F. She, S. L. Mao, P. S. Huang, Z. J. Han, J. Yin, S. H. Liu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10309; c) L. H. Liu, M. M. Yu, B. B. Wayland, X. F. Fu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6353.
- [110] C. M. Nagaraja, M. Nethaji, B. R. Jagirdar, *Organometallics* **2007**, *26*, 6307.
- [111] a) A. K. Jungton, A. Meltzer, C. Prasang, A. Penner, T. Braun, M. Driess, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5436; b) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327.
- [112] J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537.
- [113] a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, Wilkinso.G, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711; b) E. Sola, J. Navarro, J. A. Lopez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, H. Werner, *Organometallics* **1999**, *18*, 3534; c) X. H. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272.

-
- [114] R. M. Bellabarba, G. P. Clancy, P. T. Gomes, A. M. Martins, L. H. Rees, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 93.
- [115] E. O. Fischer, K. S. Brenner, *Z. Naturforsch. B* **1962**, B 17, 774.
- [116] a) F. Malbosc, V. Chauby, C. Serra-Le Berre, M. Etienne, J. C. Daran, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2689; b) J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 84.
- [117] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, 4, 149.
- [118] a) L. J. Alvey, D. Rutherford, J. J. J. Juliette, J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6302; b) P. Bhattacharyya, D. Gudmunson, E. G. Hope, R. D. W. Kemmitt, D. R. Paige, A. M. Stuart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, 3609.
- [119] G. M. Sheldrick, *SADABS Program for Empirical Absorption Correction*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [120] a) G. M. Sheldrick, *SHELXT 2014 Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **2013**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL 2013 Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **2013**.

6 Anhang

6.1 Berechnungsgrundlage zur Abschätzung der Wellenzahl von Isotopologen im Infrarotspektrum

Die Abschätzung der Wellenzahldifferenz von Absorptionsbanden im IR-Spektrum ist näherungsweise über das mechanische Modellsystem des harmonischen Oszillators möglich. Für die Schwingungsfrequenz ν bzw. die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gilt:

$$\text{I} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \left(\text{mit } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}\right)$$

k = Kraftkonstante der Bindung; c = Lichtgeschwindigkeit; μ = reduzierte Masse.

Die reduzierte Masse μ der betrachteten Bindungspartner ergibt sich allgemein aus:

$$\text{II} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{mit } m_1, m_2 = \text{Atommassen})$$

Unter der näherungsweisen Annahme gleich großer Kraftkonstanten $k_A = k_B = k$ (A, B = unterschiedlich markierte isotopologe Verbindungen) der Bindungen mit unterschiedlichen reduzierten Massen μ_A und μ_B , kann die Wellenzahldifferenz $\Delta\tilde{\nu}$ im IR-Spektrum für zwei Isotopologe, folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$\text{III} \quad \Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B = \frac{\sqrt{k}}{2\pi c} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_A}} - \frac{1}{\sqrt{\mu_B}} \right)$$

$\tilde{\nu}_B$ wird ersetzt durch

$$\text{IV} \quad \tilde{\nu}_B = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_B}}$$

und nach Auflösen der Formel nach \sqrt{k} erhält man $\sqrt{k} = 2\pi c \cdot \tilde{\nu}_B \cdot \sqrt{\mu_B}$

\sqrt{k} wird in Formel **III** eingesetzt, wodurch die Wellenzahldifferenz $\Delta\tilde{\nu}$ zugänglich ist:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B = \frac{2\pi c \cdot \tilde{\nu}_B \cdot \sqrt{\mu_B}}{2\pi c} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_A}} - \frac{1}{\sqrt{\mu_B}} \right) = \frac{\tilde{\nu}_B \cdot \sqrt{\mu_B}}{\sqrt{\mu_A}} - \frac{\tilde{\nu}_B \cdot \sqrt{\mu_B}}{\sqrt{\mu_B}}$$

V

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_B = \tilde{\nu}_B \left(\frac{\sqrt{\mu_B}}{\sqrt{\mu_A}} - 1 \right)$$

Durch Umstellen der Gleichung **V** kann die Wellenzahl $\tilde{\nu}_B$ letztendlich, über die Wellenzahl $\tilde{\nu}_A$ der unmarkierten Verbindung A und die errechneten reduzierten Massen μ_A und μ_B der betrachteten IR-aktiven Bindung, erhalten werden.

VI

$$\tilde{\nu}_B = \frac{\sqrt{\mu_A}}{\sqrt{\mu_B}} \cdot \tilde{\nu}_A$$

6.2 Abkürzungsverzeichnis, Symbole, Formelzeichen

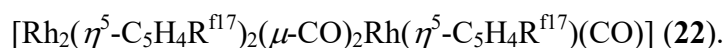
Å	Ångström
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.: attenuated total reflection</i>)
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
bar	Druckeinheit (1 bar = 100 kPa = 0.987 atm)
ber.	berechnet
br	breit
cm	Zentimeter
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CT	Ladungstransfer (<i>engl.: Charge Transfer</i>)
d	Tag (<i>engl.: day</i>), Dublett (NMR)
Δ	Differenz
δ	chemische Verschiebung
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde (<i>engl.: <u>h</u>our</i>)
HMBC	Heteronukleare Mehrkernkorrelation (<i>engl.: heteronuclear multiple bond correlation</i>)
HSQC	Heteronukleare Einzelquantenkohärenz (<i>engl.: heteronuclear single quantum coherence</i>)
Hz	Hertz

<i>i</i> Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Betrag der Kopplungskonstante
λ	Wellenlänge
LIFDI	Flüssigeinspritzung und Felddesorptionsionisation (<i>engl.: liquid injection field desorption ionization</i>)
M	Metall, Mega-Präfix (NMR)
m	Multiplett
Me	Methyl
ML	Metall zum Ligand
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung
NMR	Kernmagnetische Resonanz (<i>engl.: Nuclear magnetic resonance</i>)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
PFS	perfluoriertes Solvent
PFMC	Perfluormethylcyclohexan
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
R	organischer Rest (siehe jeweilige Definition)
R ^f	fluorierter Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (<i>engl.: strong</i> , IR)
t	Triplett
<i>t</i> Bu	tert-Butyl

TOF	Turnover frequency (Umsatzrate) in h^{-1}
TON	Turnover number (Umsatzzahl)
UV	Ultraviolet
Verh.	Verhältnis
Vis	visible (sichtbar)
w	schwach (<i>engl.: weak</i>)
w_F	Massenanteil Fluor

6.3 Kristallstrukturdaten

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für



Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{F}_{51}\text{O}_3\text{Rh}_3$
Molekulargewicht	1926.37 g/mol
Temperatur	90(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triclinic $P\bar{1}$
Dimension Einheitszelle	$a = 8.0177(7) \text{ Å}$ $\alpha = 102.986(4)^\circ$ $b = 13.9874(11) \text{ Å}$ $\beta = 90.063(3)^\circ$ $c = 27.497(2) \text{ Å}$ $\gamma = 104.094(4)^\circ$
Volumen	$2909.3(4) \text{ Å}^3$
Z, Ber. Dichte	2, 2.199 g*cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.049 mm^{-1}
F(0 0 0)	1860
Kristallgröße, -farbe und -form	0.39 x 0.08 x 0.03 mm ³ ; braune Nadeln
Bereich des Messwinkels theta	2.28 bis 25.43 °
Begrenzungsindizes	$h = (-9) \text{ to } (9)$ $k = (-16) \text{ to } (16)$ $l = (-33) \text{ to } (33)$
Reflexe gesammelt / unabhängig	67220 / 10740; $R_{\text{int}} = 0.0999$
Vollständigkeit zu theta = 25.43 °	99.1 %
Absorptionskorrektur	Empirical SHELXL
Min. und max. Transmission	0.5441 und 0.7452
Daten / Einschränkungen / Parameter	10740 / 0 / 946
Güte der Anpassung auf F^2	1.013
Schlussindizes $R \text{ } I_0 > 2\sigma(I_0)$	$R1 = 0.0840$, $wR2 = 0.2075$
R-Werte für alle Daten	$R1 = 0.1070$, $wR2 = 0.2232$
Max. und min. Restelektronendichte	3.27 und -1.82 e Å ⁻³
CCDC-Referenznummer	1405146

6.4 Verbindungsverzeichnis

- 1 $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$
- 2 $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{CH}_3)(\text{CO})]$
- 3 $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f13}}$
- 4 $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f17}}$
- 5 $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}^{\text{f21}}$
- 6 PR^{f13}_3
- 7 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})_2]$
- 8 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$
- 9 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})_2]$
- 10 $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})_2]$
- 11 $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$
- 12 $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})\}$
- 13 $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$
- 14 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\mu\text{-CO})]_2$
- 15 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COMe})(\text{I})(\text{CO})]$
- 16 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiPh}_3)(\text{CO})]$
- 17 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{Si}^i\text{Bu}_3)(\text{CO})]$
- 18 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CO})]$
- 19 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2]$
- 20 $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})\}$
- 21 $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$
- 22 $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})_2(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})]$
- 23 $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})\}$
- 24 $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$
- 25 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\mu\text{-CO})]_2$
- 26 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{H})_2(\text{CO})]$
- 27 $[\text{Rh}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})]_2$
- 28 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$
- 29 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$
- 30 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$

- 31 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$
- 32 $[\text{RhCp}(\text{CO})(\text{PEt}_3)]$
- 33 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)]$
- 34 $[\text{RhCp}(\text{H})(\text{Tolyl})(\text{PEt}_3)]$
- 35 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{COMe})(\text{I})(\text{PEt}_3)]$
- 36 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f13}})(\text{I})_2(\text{PEt}_3)]$
- 37 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$
- 38 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$
- 39 $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\text{CO})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)]$
- 40 $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f17}})(\mu\text{-CO})_2]$
- 41 $\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^{\text{f21}})(\text{PR}^{\text{f13}}_3)\}$

6.5 Publikationen

PUBLIKATION UND POSTERBEITRAG

F. Liebau, B. Braun, T. Braun, *J. Fluorine Chem.* **2015**, 180, 192-200: „*Dehydrogenation of cycloalkanes at rhodium complexes bearing fluorinated cyclopentadienyl ligands*“.

Poster auf der GdCh-Fachtagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, 17. Vortragstagung: „*Photolytic C—H activation and dehydrogenation of alkanes and alcohols at highly fluorinated rhodium cyclopentadienyl complexes*“

6.6 Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig erarbeitet und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt habe.

Berlin,

Frank Liebau